Grundriss der Chemie.

A. W. Palmer,
Berlin Oct. 1888

Grundriss der Chemie

gemäss

den neueren Ansichten.

Von

C. F. Rammelsberg,

Dr. und Professor an der Universität und der Technischen Hochschule zu Berlin.

Fünfte verbesserte Auflage.



Berlin SW., 1881.

Verlag von Carl Habel.

(C. G. Lüderitz'sche Verlagsbuchhandlung.)

33. Wilhelm-Strasse 33.

Vorwort zur ersten und zweiten Auflage.

Auf dem Gebiet der organischen Chemie hat sich in der Neuzeit allmählig eine Reform der älteren Ansichten vollzogen, deren allgemeine Grundlagen das Gesammtgebiet der Wissenschaft umfassen. Wer mit dem Verfasser die Ueberzeugung theilt, dass in den modernen Anschauungen der Thatsachen ein wesentlicher Fortschritt enthalten ist, muss bedauern, dass es für den Anfänger keinen Leitfaden giebt, der die Elemente der unorganischen Chemie im Sinne jener neueren Ansichten enthält. Der vorliegende Grundriss versucht, diesem Mangel abzuhelfen, ohne sonst ein Verdienst zu beanspruchen. Ein Anhang stellt die Gesetze, Theorieen und Ansichten der heutigen Chemie zusammen, insoweit sie für das unorganische Gebiet in Betracht kommen.

Berlin, im Septemher 1866.

C. R.

Vorwort zur dritten, vierten und fünften Auflage.

Durch Aufnahme einer kurzen Uebersicht der organischen Verbindungen hat der Verfasser die drei letzten Auflagen zu einem „Grundriss der Chemie“ umgestaltet, und glaubt dadurch den Werth des Buches wesentlich erhöht zu haben.

Berlin, im September 1872, im November 1874
und im April 1881.

C. R.

Inhalt.

Einleitung.

Wir verstehen unter Materie, Stoff oder Substanz die Gesammtheit dessen, was den Raum erfüllt, und bezeichnen die einzelnen getrennten Anhäufungen der Materie als Körper.

Wir setzen voraus, dass die Materie etwas von unsern Empfindungen Unabhängiges sei, dass die Körper als Gegenstände unserer sinnlichen Wahrnehmung wirklich existiren, aber wir geben zu, dass die Art und Weise, wie die Körper uns erscheinen, von der Beschaffenheit unserer Sinneswerkzeuge abhängig ist.

Die heutige Naturforschung stellt den Satz auf: Die Materie ist unvergänglich; sie entsteht nicht und vergeht nicht. Alle Veränderungen, welche die Materie erleidet, sind die Folge von Bewegung.

Bewegung ist Ortsveränderung. Wir nennen sie äussere Bewegung, wenn sie an den Körpern sichtbar wird; ihre Gesetze umfassen das Gebiet der Mechanik. Der Vorstellung gemäss, dass die Materie, also auch die Masse jedes einzelnen Körpers aus gesonderten kleinsten Theilchen, Molekülen, bestehe, sind es diese, welche sich bewegen, allein die Bewegung eines Körpers wird nur dann sichtbar, wenn die Gesammtmenge seiner Moleküle sich mit gleicher Geschwindigkeit in derselben Richtung bewegt.

Ist die Bewegung der Moleküle der Art, dass sie sich als solche der sinnlichen Wahrnehmung entzieht, so heisst sie innere oder Molekularbewegung.

Dass jede Veränderung in der Körperwelt auf Bewegung zurückzuführen sei, wurde schon früh geahnt; heute sind wir

überzeugt, dass das Ziel der physikalischen Wissenschaften darin besteht, die Gesetze der Bewegung zu finden, welche den Veränderungen in der Körperwelt zum Grunde liegen. Gleichwie wir die Unvergänglichkeit der Materie, die Erhaltung des Stoffs, behaupten, stellen wir auch das Gesetz der Erhaltung der Kraft auf, d. h. wir sagen: jede Veränderung an den Körpern erzeugt oder verbraucht ein ganz bestimmtes Maass von Kraft.

Wärme ist eine besondere Art der Bewegung; dieser Satz ist die Grundlage der mechanischen Wärmetheorie. Danach wird bei jedem Vorgang, der eine Veränderung eines Körpers mit sich führt, Wärme erzeugt, oder zum Verschwinden gebracht; jede Veränderung ist Bewegung, die als Wärme oder als deren Aequivalent, d. h. als Kraft (Triebkraft, Arbeit) auftritt. Aber die Art von Bewegung, welche wir Wärme nennen, ist lediglich innere Bewegung. Welcher Art sie auch sein möge, so muss doch ihre mittlere Grösse für alle Theilchen eines Körpers dieselbe sein und die Summe dieser Grössen ist die Wärmemenge des Körpers.

Während eine Wärmeeinheit (Calorie) diejenige Wärmemenge ist, welche eine Gewichtseinheit (1 *kg*) Wassser um 1° erwärmt, ist die Einheit für die Arbeit das Produkt aus der Maasseinheit für den Weg, das Meter, und aus der Einheit für die Kraft (Zug- oder Triebkraft), das Kilogramm, d. h. das Kilogrammmeter.

Wenn alle Veränderungen darin bestehen, dass die Bewegung eine andere Form annimmt, so drückt das Gesetz von der Erhaltung der Kraft nur aus, dass die Gesammtheit der vorhandenen Kräfte und des Vorraths von Arbeit unveränderlich seien. Durch Versuche ist festgestellt, dass durch eine bestimmte Grösse von Arbeit eine bestimmte Menge von Wärme erzeugt wird, dass also eine Wärmeeinheit ein Mass für eine bestimmte Arbeitsgrösse ist. Dabei hat sich gefunden, dass jene, d. h. diejenige Wärme, welche eine gewisse Menge Wasser um 1° erwärmt eine Kraft erzeugt, welche im Stande ist, eine gleiche Menge Wasser 424 *m* hoch zu heben. Diese Zahl heisst das mechanische Wärmeäquivalent.

In der Dampfmaschine wird durch den chemischen Prozess der Verbrennung Wärme erzeugt, welche sich in ihr Aequiva-

lent von Arbeit (Triebkraft) umsetzt. Wo Wärme verschwindet, wird Arbeit disponibel; wo Arbeit verloren geht, wird Wärme (oft in Form chemischer Wirkung) gewonnen. Die Kraft tritt immer nur in einer anderen Form auf, und die Summe der Kraft bleibt bei allen Veränderungen im Weltall dieselbe.

Physik und Chemie verfolgen die Veränderungen, welche die Körper erleiden. Die Physik beschäftigt sich mit denjenigen welche auf die materielle Natur der Körper ohne Einfluss sind. Die Chemie aber ist das Gebiet der materiellen Aenderungen.

Daher pflegt man zu sagen, die Chemie sei die Wissenschaft von der materiellen Verschiedenheit der Körper. Das Resultat unseres chemischen Wissens ist: die Körper bestehen aus einer Vereinigung von zwei oder mehr verschiedenen Arten von Materie, aus sogenannten Elementen; sie sind Verbindungen dieser Elemente; sie lassen sich in diese Elemente zerlegen und aus ihnen wieder zusammensetzen. Die Begriffe: chemische Verbindung und Zersetzung sind unserer Wissenschaft eigenthümlich.

Die Elemente, deren Zahl dermalen 60 bis 70 beträgt, sind als Körper zu betrachten, deren einfache Natur einstweilen angenommen wird, weil sie sich mit den bisher angewandten Hülfsmitteln nicht haben zerlegen lassen. Sie würden, streng genommen, nur als unzerlegte Körper zu bezeichnen sein.

Die Chemie ist die Wissenschaft von der Erhaltung und der Veränderung des Stoffs (der Materie).

Um aber die verschiedenen Körper, Elemente und Verbindungen von einander zu unterscheiden, sind auch die physikalischen Eigenschaften derselben durch Beobachtung und Versuch genau festzustellen. In diesem Theil der Chemie (physikalische Chemie) ist der Chemiker zugleich Physiker.

Die chemischen Eigenschaften eines Körpers kommen in seiner materiellen Natur (Zusammensetzung) und in den materiellen Veränderungen zum Ausdruck, welche er für sich oder in Berührung mit anderen Körpern erleidet (chemisches Verhalten).

Alle Eigenschaften eines Körpers stehen in einer näheren oder entfernteren Beziehung zu einander, die einen hängen oft von den anderen ab, und deshalb ist die Erforschung aller Eigenschaften des Körpers die Aufgabe der Wissenschaft.

I. Physikalische Eigenschaften der Körper.

Aggregatzustand. — Aus theoretischen Gründen ist anzunehmen, dass jeder Körper in den drei Aggregatzuständen existire; wenn dies erfahrungsmässig von vielen Körpern nicht gilt, so liegt es entweder an der Unvollkommenheit unserer Hülfsmittel oder daran, dass solche Körper bei einer gewissen Temperatur sich zersetzen.

Beispielsweise kennt man fest, flüssig und gasförmig: Schwefel, Phosphor, Quecksilber, Wasser, Kohlensäure. — Fest und flüssig: Platin, Gold, Silber, Kupfer, Eisen. — Flüssig und gasförmig: Schwefelkohlenstoff, Alkohol. — Der Kohlenstoff ist nur fest, gewisse organische Verbindungen sind nur flüssig bekannt. — Alle gasförmigen Körper lassen sich in den flüssigen (oder festen) Zustand versetzen.

Schmelzpunkt und Siedepunkt fester und flüssiger Körper erfordern eine genaue Bestimmung.

Ein fester Körper ist amorph oder krystallisirt, oder er ist in beiden Zuständen bekannt.

Der amorphe Zustand ist charakterisirt dadurch, dass die Masse keine Unterschiede im physikalischen Verhalten nach irgend einer Richtung zeigt. Amorphe Körper haben aussen und innen keine bestimmte Form, sie sind einfach lichtbrechend (Glas, Gummi, Eiweiss u. s. w.).

Ein krystallisirter Körper besitzt eine bestimmte geometrische, von parallelen Flächen gebildete Form, welche zu seinen übrigen physikalischen Eigenschaften und zu seiner chemischen Natur in Beziehung steht. Er besitzt zugleich eine bestimmte innere Struktur (Spaltbarkeit). Seine Masse verhält sich nach gewissen Richtungen in physikalischer Hinsicht gleich oder ungleich, und diese physikalische Gleichheit oder Ungleichheit wird von einer ebensolchen geometrischen Beschaffenheit der Begrenzungselemente der Krystalle begleitet. Nach der Art der geometrischen und physikalischen Symmetrie werden die Krystallsysteme gebildet.

Ein amorpher Körper kann in den krystallisirten Zustand übergehen, was häufig durch den Einfluss der Wärme erfolgt;

der Körper zeigt in beiden Zuständen verschiedene physikalische Eigenschaften, öfter sogar ein etwas verschiedenes chemisches Verhalten.

Ein Körper kann zwei oder drei verschiedene Krystallformen annehmen. Diese Erscheinung heisst Heteromorphie (Di- und Trimorphie), und ist mit einer Aenderung der physikalischen Eigenschaften verbunden. (Kohlenstoff als Diamant und Graphit; kohlensaurer Kalk als Kalkspath und Aragonit).

Materiell verschiedene Körper können gleiche Krystallform haben. Diese Erscheinung heisst Isomorphie. (Antimon, Arsen und Wismuth sind isomorph: schwefel-selen-chrom- und mangansaures Kali sind es gleichfalls).

Die Krystallform ist eines der wichtigsten Kennzeichen eines selbständigen Körpers, und die Fähigkeit, zu krystallisiren, ist ein Mittel, viele Körper im reinen Zustande darzustellen. Die Bestimmung der Krystalle setzt das Studium der Krystallographie voraus.

Flüssige Körper. — Sie setzen der Verschiebung ihrer Theilchen keinen messbaren Widerstand entgegen; ihre Zusammendrückbarkeit ist eine äusserst geringe.

Gasförmige Körper. — Sie erfüllen jeden Raum vollständig und dehnen sich bis ins Unbegrenzte aus. Sie üben auf die einschliessenden festen Wände einen von der Temperatur abhängigen Druck aus (Spannkraft, Tension). Ihr Volum steht im umgekehrten Verhältniss zum Druck. (Mariottesches Gesetz).

Sie lassen sich durch stärkeren Druck oder Abkühlung, oder durch beide Mittel in den flüssigen (festen) Zustand überführen. Dämpfe heissen solche, bei welchen dieser Uebergang leicht erfolgt.

Weiteres über die Gase s. im Abschnitt III.

Dichte. — Sie ist das Verhältniss der Masse eines Körpers zu dem Raum (Volum) den er erfüllt. Die Gewichte gleicher Volume, bezogen auf eine Einheit, heissen Volumgewichte und jene ist für feste und flüssige das Wasser, für gasförmige der Wasserstoff. Das Volumgewicht (V. G.) eines Körpers steht in Beziehung zu seiner chemischen Natur.

Optische Eigenschaften. — Die gasförmigen, die flüssigen, die amorphen und die regulär krystallisirten Körper

sind einfachbrechend, alle übrigen festen Körper sind doppelbrechend und zwar entweder optisch einaxig oder zweiaxig. Das optische Verhalten eines Körpers steht in unmittelbarem Zusammenhang mit seiner Krystallform und gehört überhaupt zu den wichtigsten Eigenschaften. Farbe, Glanz, die Erscheinungen der Absorption und Reflexion des Lichts, seine Zerlegung in ungleich brechbare Theile, die Spectralerscheinungen und die chemische Wirkung des Lichts fallen in dieses Gebiet.

Thermische Eigenschaften. — Das Verhalten der Körper gegen die Wärme ist von hervorragender Wichtigkeit. Zunächst ist es die Ausdehnung, welche die Körper durch die Wärme erfahren: feste Körper zeigen im Allgemeinen geringe Ausdehnung und ist ihre Grösse bei jedem eine andere; bei krystallisirten ist sie nur gleich nach allen denjenigen Richtungen, nach welcher sie gleiche Elasticität, d. h. gleiches geometrisches und optisches Verhalten zeigen. Auch flüssige Körper sind bezüglich der Grösse ihrer Ausdehnung sehr verschieden. Vor allem wichtig ist die Ausdehnung der Gase. Zunächst ist sie weit beträchtlicher als bei festen und flüssigen Körpern, sodann ist sie proportional der Wärmemenge, endlich aber: alle Gase dehnen sich durch gleiche Wärmemengen um eine gleiche Grösse aus. Indem man die Zunahme, welche 1 Vol. eines Körpers durch Erwärmen um 1° erfährt, seinen Ausdehnungscoëfficienten nennt, sagt man: alle Gase haben denselben Ausdehnungscoëfficienten, welcher = 0,00366 oder $\frac{1}{273}$ des Vol. beträgt. Dieses Gesetz gilt jedoch nur für die Gase in einem gewissen Abstand von ihrem Verdichtungspunkt, und auch dann nicht in aller Strenge.

Wenn ein fester Körper beim Erwärmen schmilzt, so bedarf er, um flüssig zu werden, einer gewissen Wärmemenge, welche dabei latent wird. Die latente Schmelzwärme ist die in Wärmeeinheiten ausgedrückte Menge, welche 1 Theil des festen Körpers erfordert, um 1 Theil des flüssigen von derselben Temperatur zu liefern. Beim Erstarren des flüssigen Körpers wird diese Wärme wieder frei.

Wenn ein flüssiger Körper in den Gaszustand übergeht, findet dasselbe statt; die latente Dampfwärme wird bei der Rückkehr in den flüssigen Zustand wieder frei.

Die Wärmestrahlung und Wärmeleitung, namentlich bei

festen Körpern, gehört ebenfalls zu ihren thermischen Eigenschaften.

Um gleiche Gewichte verschiedener Körper um dieselbe Grösse zu erwärmen, bedarf es sehr verschiedener Wärmemengen; die Wärmecapacität der Körper ist verschieden. Auf eine Einheit bezogen, heisst sie specifische Wärme. Für die festen Elemente ist dieselbe in chemischer Hinsicht von grosser Wichtigkeit (S. Atomgewichte).

Bei unzähligen chemischen Vorgängen wird Wärme frei, und die Bestimmung derselben ist die Grundlage eines besonderen physikalisch-chemischen Gebiets, der Thermochemie.

Elektrische Eigenschaften. — Die Leitungsfähigkeit der Körper, die Thermoelektricität, die Beziehungen beider zur Krystallform, vor allem aber die Elektrolyse chemischer Verbindungen gehören hierher. Die Zersetzung flüssiger Verbindungen durch den elektrischen Strom ist für die Chemie von solcher Wichtigkeit, dass das Gebiet der Elektrochemie weiterhin noch besonders zu erläutern sein wird.

Magnetische Eigenschaften. — Gewisse Körper sind magnetisch: sie werden von den Magnetpolen angezogen; andere sind diamagnetisch: sie werden abgestossen. Krystallisirte Körper besitzen nach gewissen Richtungen ein Maximum des Magnetismus oder Diamagnetismus. Auch diese Erscheinungen gehören zur Charakteristik der Körper.

II. Chemische Verbindung und Zersetzung.

Die Körper üben nur bei unmittelbarer Berührung eine chemische Wirkung auf einander aus, in sehr vielen Fällen aber bedarf es dazu der Einwirkung der Wärme oder des Lichts. Das Resultat ist Verbindung oder Zersetzung oder beides.

Zwei Elemente verbinden sich unter Umständen direkt. Eine Verbindung zweier Elemente wird durch ein Drittes zersetzt, welches, indem es eines von jenen abscheidet und dessen Stelle einnimmt, eine neue Verbindung bildet. Zwei Verbindungen tauschen gewisse Bestandtheile aus, wodurch neue Verbindungen entstehen. Viele Verbindungen werden durch die Wärme (durch das Licht) zersetzt, und zwar entweder in

ihre Elemente oder in neue Verbindungen; manche zersetzen sich sogar freiwillig. Jeder Vorgang dieser Art heisst ein chemischer Prozess. Ist er von einer Wärme- und Lichtentwicklung begleitet, so heisst er häufig Verbrennung.

Als Ursache des chemischen Prozesses denkt man sich die gesteigerte Grösse der inneren Bewegung der Moleküle.

Eine chemische Verbindung ist in allen Theilen homogen; sie hat im Allgemeinen gang andere Eigenschaften als die ihrer Bestandtheile, vor allem aber: sie hat eine constante Zusammensetzung, d. h. das Gewichtsverhältniss ihrer Bestandtheile ist stets dasselbe, wie, wann und wo sie auch entstanden sein mag. Sie ist in ihrem Bestand unabhängig von Druck und Temperatur, wiewohl viele Verbindungen über eine gewisse Temperatur hinaus sich nicht erhalten (in der Hitze zersetzt werden).

III. Die Gesetze der chemischen Verbindungen.

Die Gesetze, nach welchen die Elemente sich verbinden, betreffen theils die Gewichtsverhältnisse, theils die Raum- oder Volumverhältnisse, jene bezüglich aller, diese bezüglich der Gase.

A. Gesetze der Verbindung dem Gewichte nach.

Gewicht ist die Summe wägbarer Materie eines Körpers. Als Einheit des absoluten Gewichts dient das Gramm, d. h. das Gewicht eines Kubikcentimeters (*ccm*) Wasser von 4°. Jede Wägung in Luft ergiebt nicht das wahre absolute Gewicht eines Körpers, sondern um so viel weniger, als ein ihm gleiches Luftvolum wiegt; jedoch nur bei Gaswägungen ist eine Reduction auf den leeren Raum erforderlich. Im Allgemeinen ermittelt der Chemiker nur relative Gewichte, d. h. Gewichtsverhältnisse.

Das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile einer Verbindung wird durch die Hülfsmittel der Chemie synthetisch oder analytisch festgestellt. Das Resultat ist niemals absolut richtig, weil alle empirischen Arbeiten Fehlerquellen enthalten, es kommt aber der Wahrheit so nahe, als jene Hülfsmittel und das Geschick des Chemikers dies gestatten.

Auf diese Weise ist nun die Zusammensetzung sehr vieler Verbindungen, d. h. das Verhältniss der Gewichte ihrer Be-

standtheile ermittelt worden. Für gewöhnlich bezieht man diese Zahlen auf 100 Th. der Verbindung. Wir wollen hier die verschiedenen Verbindungen eines Elements mit gewissen anderen Elementen vergleichen. Zunächst einige Chlorverbindungen. Hierbei wollen wir neben den prozentischen Chlorgehalt das Verhältniss stellen, in welchem die einzelnen Elemente sich mit 35,5 Gewichtstheilen Chlor verbinden:

100 Theile	enthalten	35,5 Theile Chlor sind verbunden mit
Chlorwasserstoff . .	97,26 Chlor	1 Wasserstoff
Chlorcalcium . . .	63,96 „	20 Calcium
Chlornatrium . .	60,68 „	23 Natrium
Chlorkalium . . .	47,64 „	39 Kalium
Chlorblei	25,54 „	103,5 Blei
Chlorsilber . . .	24,74 „	108 Silber.

Wir könnten diese Reihe auf noch viele Chlorverbindungen ausdehnen, indessen genügen die hier gewählten, um das Gesetz nachzuweisen. Die Zahl 35,5 für das Chlor, an sich willkürlich, ist blos deshalb gewählt, damit die Menge des Wasserstoffes, als die kleinste von allen, gleich 1 sei.

In derselben Weise stellen wir die Verbindungen der nämlichen Elemente mit dem Sauerstoff zusammen:

100 Theile	enthalten an Sauerstoff	also verbinden sich 8 Theile Sauerstoff mit
Wasser	88,9	1 Th. Wasserstoff
Calciumoxyd . . .	28,57	20 „ Calcium
Natriumoxyd . . .	25,8	23 „ Natrium
Kaliumoxyd . . .	17,0	39 „ Kalium
Bleioxyd	7,17	103,5 „ Blei
Silberoxyd	6,9	108 „ Silber.

Auch hier wurden 8 Th. Sauerstoff gewählt, weil sie sich mit gerade 1 Th. Wasserstoff verbinden.

Endlich stellen wir die Verbindungen derselben Elemente mit Schwefel ihrer Zusammensetzung nach hier zusammen:

100 Theile	enthalten Schwefel	also verbinden sich 16 Theile Schwefel mit
Schwefelwasserstoff . .	94,1	1 Th. Wasserstoff
Schwefelcalcium . . .	44,4	20 „ Calcium
Schwefelnatrium . . .	41,0	23 „ Natrium

100 Theile	enthalten Schwefel	also verbinden sich 16 Theile Schwefel mit	
Schwefelkalium . . .	29,1	39 „	Kalium
Schwefelblei	13,4	103,5 „	Blei.
Schwefelsilber	12,9	108 „	Silber.

Wir sehen also: mit 35,5 Th. Chlor, mit 8 Th. Sauerstoff, mit 16 Th. Schwefel verbinden sich dieselben Mengen der verschiedenen Elemente.

Dies gilt nun allgemein sowohl für solche Elemente, welche dem Chlor, Sauerstoff, Schwefel ähnlich (elektronegativ) sind, als auch für solche, die sich wie Wasserstoff, Calcium, Natrium u. s. w. verhalten (elektropositive Elemente). Es ist daher ein Fundamentalgesetz der Chemie:

Das Gewichtsverhältniss, in welchem sich verschiedene Elemente mit einer und derselben Menge eines gegebenen Elements verbinden, ist für ihre Verbindungen mit irgend einem anderen Element das gleiche.

Es lassen sich nun die Verbindungsverhältnisse der angeführten, aber natürlich auch aller Elemente durch zwei Reihen darstellen:

I.		II.	
Sauerstoff . .	8	Wasserstoff .	1
Chlor	35,5	Calcium . .	20
Schwefel . .	16	Natrium . .	23
		Kalium . . .	39
		Blei	103,5
		Silber . . .	108

Die beigefügten Zahlen drücken aus, in welchem Gewichtsverhältniss irgend ein Element sich mit irgend einem anderen verbindet.

Brom verhält sich wie Chlor; 80 Th. Brom verbinden sich mit 1 Th. Wasserstoff. Hieraus folgt, dass 80 Th. Brom auch 20 Th. Calcium, 23 Th. Natrium u. s. w. erfordern.

Baryum verhält sich wie Calcium; 137 Th. Baryum verbinden sich mit 8 Th. Sauerstoff. Hieraus folgt, dass 137 Th. Baryum auch 16 Th. Schwefel oder 35,5 Chlor oder 80 Brom erfordern.

Die Zusammensetzung der Verbindungen der Elemente

lässt sich also berechnen, wenn durch Versuche gefunden ist das Verbindungsverhältniss eines Elements der Reihe I mit sämmtlichen Elementen von II und umgekehrt.

Das hier sich offenbarende höchst wichtige Gesetz heisst das Gesetz der bestimmten oder der einfachen Verbindungsverhältnisse (Proportionen). In aller Kürze lautet es: Die Elemente verbinden sich nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen.

Die beigefügten Zahlen haben an sich nur relative Bedeutung; ihre absolute Grösse ist von der gewählten Einheit abhängig, die hier der Wasserstoff war. Wir können sie aber eben so wohl auf den Sauerstoff = 1 beziehen, und erhalten dann:

I.			
Sauerstoff .	1	Wasserstoff .	0,125
Schwefel .	2	Calcium . .	2,5
Chlor . .	4,4375	Natrium . .	2,875
		Kalium . .	4,875
		Blei . . .	12,9375
		Silber . . .	13,5

Man sieht, dass die Wasserstoffeinheit den Vorzug verdient.

Die auf eine gewählte Einheit bezogenen Zahlen heissen die Verbindungsgewichte der Elemente. Wird eine Verbindung zersetzt, so stehen die aus- und eintretenden Elemente in dem Gewichts-Verhältniss dieser Verbindungsgewichte.

Blei scheidet aus einer Lösung von Silber dieses Metall vollständig aus, für 24 Th. Silber, welche sich niederschlagen, lösen sich 23 Th. Blei auf, d. h. 103,5 Th. Blei ersetzen 108 Th. Silber.

287 Th. Chlorsilber, in Wasserstoff erhitzt, geben 216 Th. Silber, enthalten also 71 Th. Chlor, welche genau 73 Th. Chlorwasserstoff bilden, mithin sind 2 Th. Wasserstoff an die Stelle von 216 Th. Silber getreten, welche Zahlen = 1 : 108 sind.

Weil die Verbindungsgewichte diejenigen Mengen sind, noch welchen sich die Elemente in Verbindungen gleichsam ersetzen, heissen sie Aequivalente, und nennt man das Gesetz der einfachen Proportionen auch das Gesetz der Aequivalente.

Das Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse. — Zwei Elemente können sich in mehreren Verhält-

nissen verbinden; die so entstehenden Verbindungen sind stets bestimmt verschiedene Körper. So verbinden sich z. B.:

7 Th. Eisen mit 2 Th. Sauerstoff zu Eisenoxydul
7 „ „ „ 3 „ „ „ Eisenoxyd

oder

6 Th. Sauerstoff mit 21 Th. Eisen zu Eisenoxydul
6 „ „ „ 14 „ „ „ Eisenoxyd.

Ferner 7 Th. Stickstoff mit

4 Th. Sauerstoff zu Stickstoffoxydul
8 „ „ „ Stickstoffoxyd
12 „ „ „ Salpetrigsäureanhydrid
16 „ „ „ Stickstoffdioxyd
20 „ „ „ Salpetersäureanhydrid

oder

4 Th. Sauerstoff mit 7 — $\frac{7}{2}$ — $\frac{7}{3}$ — $\frac{7}{4}$ — $\frac{7}{5}$ Th. Stickstoff.

Bei gleicher Menge Eisen verhalten sich die Sauerstoffmengen seiner Oxyde = 2 : 3, bei gleicher Menge Sauerstoff die Eisenmengen = 3 : 2. Bei gleichem Gehalt an Stickstoff nimmt der Sauerstoff in den Oxyden = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 zu.

Auch diese Erscheinung ist allgemeiner Art: In den verschiedenen Verbindungen je zweier Elemente stehen die Mengen des einen Bestandtheils, bei gleicher Menge des andern, in einem einfachen Verhältniss. — Dies ist das Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse (der multiplen Proportionen). Es ist eine Erweiterung des vorhergehenden.

B. Gesetze der Verbindung dem Volume nach.

Flüssige und gasförmige Körper lassen sich auch messen, d. h. dem Volum nach bestimmen. Dazu dienen Messgefässe, deren Rauminhalt in gleiche Theile, Cubikcentimeter und deren Unterabtheilungen getheilt ist.

Das Messen von Flüssigkeiten ist ein Gegenstand eines Zweiges der analytischen Chemie, der Maassanalyse, bei welcher die in einem abgemessenen Volum einer Lösung enthaltene Menge eines bestimmten Körpers dadurch ermittelt wird, dass man derselben eine Lösung einer anderen Substanz allmälig hinzufügt, und zwar einer Lösung, welche zuvor titrirt ist. d. h. deren Gehalt an dem wirkenden Körper (Reagenz) zuvor genau

bestimmt war. Durch eine äussere leicht wahrnehmbare Erscheinung (gewöhnlich die Farbe) erkennt man die Beendigung der Reaktion, und berechnet aus dem verbrauchten Volum des Reagenz die Menge des Körpers.

Von allgemeinerer Bedeutung ist das Messen von Gasvolumen. Das Volum eines Gases hängt aber ab vom Druck und der Temperatur.

Nur solche Gasvolume, welche unter gleichem Druck stehen, lassen sich mit einander vergleichen. Stehen sie unter dem herrschenden atmosphärischen Druck, so giebt der dermalige Barometerstand diesen Druck an.

Mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes reducirt man jedes Gasvolum auf den Normaldruck von 760 *mm* Quecksilber (mittlerer Barometerstand). Stehen zwei Volume V und V^1 unter dem Druck D und D^1, so ist nach jenem Gesetz

$$V : V^1 = D^1 : D, \text{ also } V^1 = \frac{V \cdot D}{D^1}$$

Dies ist die Correctionsformel für den Druck.

Das Volum eines Gases ist aber auch abhängig von seiner Temperatur. Nur Gasvolume von gleicher T. lassen sich vergleichen, man reducirt sie daher auf die T. von 0^0 (Normaltemperatur), indem man dabei den gleichen Ausdehnungscoefficienten für alle Gase (S. 6) benutzt.

Ein Volum V von t^0 ist = einem Volum V^1 von 0^0, gemäss der Formel:

$$V^1 = V - \frac{273}{273 + t}$$

Dies ist die Correction für die Temperatur.

Gas-Volumgewichte. — Ihre Bestimmung ist wegen des Zusammenhanges mit den Atomgewichten und den Molekulargewichten von der grössten Wichtigkeit. Das V.G. solcher Gase, welche ihren Gaszustand bei gewöhnlicher Temperatur behalten, ermittelt man durch Wägen eines luftleer gemachten und sodann mit dem Gase gefüllten Gefässes, unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur. Bei Gasen, welche erst in einer mehr oder minder erhöhten T. sich bilden (sogenannten Dämpfen) verfährt man nach zwei verschiedenen Methoden: Entweder bestimmt man das Gewicht der Substanz, welche als Dampf (bei gegebener T. und Druck) ein bekanntes

Volum erfüllt (Methode von Dumas); oder man bestimmt das Volum, welches ein gegebenes Gewicht der Substanz in Gasform erfüllt (Methode von Gay-Lussac). Die erste Methode ist bei Körpern, welche erst in hohen T. Gasform annehmen (Schwefel, Phosphor, Quecksilber) allein anwendbar.

Die Einheit der Gas-V. G. ist der Wasserstoff.

Die leicht verdichtbaren (coerciblen) Gase, die man Dämpfe nennt, folgen in der Nähe des Verdichtungspunktes dem Mariotte'schen Gesetz nicht. Erst wenn sie bis zu einem gewissen Punkt darüber hinaus erhitzt werden, ist dies der Fall; erst dann verhalten sie sich wie wirkliche Gase.

Hierbei zeigt sich mitunter, dass das Gas-V. G. oder die sogenannte Dampfdichte für den wahren Gaszustand viel geringer ist als für den unvollkommenen. So z. B. wiegt 1 Vol. Schwefelgas bei T. zwischen 450° und 500° 96 mal so viel als ein gleiches Volum Wasserstoff (bei Gleichheit von T. und Druck), allein von 850° ab wiegt es nur 32 mal so viel, seine Dichte ist also auf ein Drittel reducirt.

Die Resultate der Gaswägung sind um so weniger genau, je höher die T., bei welcher die Bestimmung erfolgt. Sie stehen den Resultaten der Gewichtsanalyse in jeder Hinsicht nach. Da sie bei gleicher Einheit den Atom- und Molekulargewichten entweder gleich oder proportional sind, diese aber auf Gewichtsbestimmungen beruhen, so berechnet man aus letzteren die Gas-V. G. und vergleicht die so erhaltenen Zahlen mit den direkt gefundenen. Z. B. sind die Gas-V. G.

	Gefunden		Berechnet
Wasserstoff	1		1
Sauerstoff	15,96	Regnault	16
Chlor	35,41	bei 200° Ludwig	35,457 (35,5)
Schwefel	32,2	bei 850° Deville	31,98 (32)
Phosphor	63—66	Dumas u. Mitscherlich	62
Quecksilber	97—101	Dieselben	100

Verbindung von Gasen. — Sie erfolgt bisweilen direkt beim Vermischen (Stickstoffoxyd und Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd), oder unter dem Einfluss chemisch wirksamen Lichts (Chlor und Wasserstoff) oder, wie in den meisten Fällen, unter Mithülfe der Wärme, also durch Erhitzen, Berührung mit heissen,

glühenden oder brennenden Körpern, durch den elektrischen Funken.

Gesetz der Verbindung. — Gay-Lussac entdeckte im J. 1809 das wichtige Gesetz: Zwei Gase verbinden sich stets nach einfachen Raumverhältnissen; d. h. 1 Vol. mit 1 oder 2 oder 3 Vol. — Dies ist das Gesetz der einfachen Gasvolume.

1	Vol.	Chlor	und	1	Vol.	Wasserstoff = Chlorwasserstoff
1	„	Stickstoff	„	1	„	Sauerstoff = Stickstoffoxyd
1	„	Sauerstoff	„	2	„	Wasserstoff = Wasser
1	„	„	„	2	„	Stickstoff = Stickstoffoxydul
1	„	Stickstoff	„	3	„	Wasserstoff = Ammoniak.

Sind die V. G. der sich verbindenden Gase bekannt, so folgt aus dem Volumenverhältniss die Gewichtszusammensetzung der Verbindung.

1 Vol. Chlor	= 35,5	= 97,26	
1 „ Wasserstoff	= 1	2,74	
	36,5	100,00	Chlorwasserstoff
1 Vol. Sauerstoff	= 16	= 88,89	
2 „ Wasserstoff	= 2	11,11	
	18	100,00	Th. Wasser
1 Vol. Stickstoff	= 14	= 82,35	
3 „ Wasserstoff	= 3	17,65	
	17	100,00	Th. Ammoniak.

Das Volum der gasförmigen Verbindung steht zu der Summe der Volume ihrer Bestandtheile in einer einfachen Beziehung; es ist entweder gleich derselben oder ein einfacher Bruchtheil davon. In letzterem Fall fand eine Verdichtung statt.

1 Vol.	Chlor	u. 1 Vol.	Wasserstoff	= 2	Vol.	Chlorwasserstoffgas
1 „	Sauerstoff	„ 2 „	„	= 2	„	Wassergas
1 „	Stickstoff	„ 3 „	„	= 2	„	Ammoniakgas.

Im Allgemeinen entstehen immer aus 1 Vol. + n Vol. zwei Vol. der Verbindung.

Das Vol. der Verbindung wird theils durch direkte Beobachtung gefunden, theils aus dem gegebenen Gas-V. G. der Verbindung berechnet.

Da die Gas-V. G. von Chlorwasserstoffgas, Wassergas und Ammoniakgas sich = 18,25 : 9 : 8,5 verhalten, so sind 36,5—18—17 die Gewichte je zweier Volume dieser Gase.

Vergleich der Gas-Volumgewichte und der Verbindungsgewichte von Elementen. — Auf dieselbe Einheit bezogen, lassen sich beide mit einander bei Elementen vergleichen, welche in Gasform bekannt sind. Z. B

	Verbindungsgewicht	Gas-V. G.
Wasserstoff	1	1
Chlor	35,5	35,5
Brom	80	80
Jod	127	127
Sauerstoff	8	16
Schwefel	16	32

Hieraus folgt: die Verbindungsgewichte (Aequivalente) und die Gas-V. G. der Elemente sind entweder gleich oder stehen in einfachen Verhältnissen zu einander.

IV. Atom und Molekül.

Die physikalischen und chemischen Erscheinungen haben zu der Vorstellung geführt, dass jede Art von Materie aus gesonderten kleinsten Theilchen bestehe, welche untheilbar und bei dem nämlichen Körper von gleicher Beschaffenheit (Grösse, Gewicht) zu denken sind. Diese kleinsten Theile, Moleküle genannt, befinden sich gemäss den neueren Ansichten über die Wärme (mechanische Wärmetheorie) in einer gewissen Entfernung von einander und in einer beständigen Bewegung.

Die physikalischen Gesetze, welche bei den Gasen die Beziehungen des Raumes zum Druck und der Wärme beherrschen, also das von Mariotte und das der gleichen Ausdehnungscoëfficienten, haben zu der Ansicht geführt: Gleiche Volume aller Gase enthalten eine gleiche Zahl von Molekülen. Schon 1811 von Avogadro aufgestellt, doch jetzt erst in der Chemie allgemein angenommen, heisst dieser Satz der Avogadrosche Satz. Aus ihm ergeben sich für die Theorie der Chemie wichtige Folgerungen und zwar zunächst:

Die Gas-V. G. verhalten sich wie die Gewichte je eines Moleküls des betreffenden Körpers. Bei gleicher Einheit sind die Gas-V. G. zugleich die Molekulargewichte (Mol. G.).

Gleiche Vol. Wasserstoff und Sauerstoff stehen in dem Gewichtsverhältniss von 1 : 16; enthalten sie die gleiche Zahl von Molekülen, so muss das Gewicht eines Mol. Wasserstoff sich zu dem eines Mol. Sauerstoff gleichfalls = 1 : 16 verhalten.

Die Mol. G. von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Chlor sind also = 1 : 14 : 16 : 35,5; d. h. gerade so, wie es die Gas-V. G. dieser Elemente sind.

Der Satz von Avogadro gilt für alle Gase, weil er aus dem physikalisch gleichen Verhalten aller hervorgegangen ist. In gleichen Vol. Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff ist dieselbe Zahl von Molekülen enthalten, wie in den gleichen Vol. Chlorwasserstoffgas, Wassergas und Ammoniak. Allein in chemischer Beziehung herrscht zwischen diesen Mol. ein grosser Unterschied, denn die in den letztgenannten Gasen sind durch chemische Kräfte theilbar, und zwar in noch kleinere Theile materiell verschiedener Natur. Um diese chemisch verschiedenen kleinsten Theile zu unterscheiden, nennen wir sie Atome.

Atome sind die kleinste Menge von Elementen, welche die Moleküle von Verbindungen bilden.

Die Chlorwasserstoffmoleküle bestehen aus Chloratomen und Wasserstoffatomen; die Wassermoleküle aus Wasserstoff- und Sauerstoffatomen, die Ammoniakmoleküle aus Wasserstoff- und Stickstoffatomen. Ein Mol. einer Verbindung muss mindestens zwei, es kann aber auch drei und mehr Atome enthalten.

Aber auch die Mol. der Elemente müssen durch chemische Kräfte in Atome getheilt werden können, welche indessen von gleicher materieller Natur sind.

Ein Vol. Wasserstoff verbindet sich mit einem Vol. Chlor zu zwei Vol. Chlorwasserstoff. Sind in je einem Vol. dieser drei Körper n Mol. der einzelnen enthalten, so befinden sich in den 2 Vol. des Gemenges 2 n Mol., in denselben 2 Vol. nach erfolgter chemischer Verbindung auch 2 n Mol., allein jedes einzelne dieser Chlorwasserstoffmol. besteht aus Molekülhälften von Chlor und von Wasserstoff, woraus folgt, dass 1 Mol. Chlor = 2 At. Chlor, 1 Mol. Wasserstoff = 2 At. Wasserstoff ist.

Eine ähnliche Betrachtung zeigt, dass ein Wassermolekül

aus 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff, ein Ammoniakmolekül aus einem Stickstoffatom und drei Wasserstoffatomen bestehen.

Das Molkül eines gasförmigen Elements besteht also im Allgemeinen aus zwei Atomen.

Das Molekül eines Elements oder einer Verbindung ist die kleinste Menge des Körpers im freien Zustande.

Ein Mol. Chlorwasserstoff wiegt 36,5, denn dies ist diejenige Menge, welche die kleinste Menge Wasserstoff, nämlich 1 Th. = 1 At., und die kleinste Menge Chlor, nämlich 35,5 Th. = 1 At. enthält. Dieses Mol. ist das Gewicht von 2 Vol. Chlorwasserstoffgas (2 × 18,25). Ein Mol. Wasser wiegt 18; es besteht aus der kleinsten Menge Sauerstoff = 16 Th. = 1 At., und 2 Th. = 2 At. Wasserstoff. Diese 18 Th. Wasser sind das Gewicht von 2 Vol. Wassergas (2 × 9). Ein Mol. Ammoniak wiegt 17; darin steckt die kleinste Menge Stickstoff = 14 Th. = 1 At., verbunden mit 3 At. Wasserstoff. Diese 17 Th. sind das Gewicht von 2 Vol. Ammoniakgas (2 × 8,5).

Ein Molekül eines Körpers ist das Gewicht von zwei Vol. seines Gases, d. h. es ist diejenige Menge, welche, in Gas verwandelt, denselben Raum einnimmt, wie zwei Vol. Wasserstoff oder irgend eines anderen Gases. Hieraus folgt, dass das Mol. G. nur solcher Körper, Elemente gleichwie Verbindungen, bestimmbar ist, deren Gas-V. G. sich bestimmen lässt.

Dem Satz von Avogadro gemäss sind die Gas-V. G. zugleich die Mol. G., wenn beiden dieselbe Einheit zum Grunde gelegt wird (S. 16). Bestehen nun die Moleküle der gasförmigen Elemente aus zwei Atomen, so drücken die Gas-V. G. zugleich das Verhältniss der Atomgewichte aus.

Man bezieht beide auf die Wasserstoffeinheit. Dann sind die Gas-V. G. der Elemente zugleich die Atomgewichte derselben, die Mol. G. aber doppelt so gross.

	Gas-V. G. und Atg.	Mol. G.
Wasserstoff	1	2
Stickstoff	14	28

	Gas-V. G. und Atg.	Mol. G.
Sauerstoff	16	32
Schwefel	32	64
Chlor	35,5	71
Brom	80	160
Jod	127	254

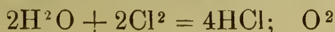
Symbole und Formeln. — Das Atom eines Elements wird durch ein Symbol ausgedrückt; die Zahl der Atome giebt ein Exponent an.

	Atom	Molekül
Wasserstoff	H	H^2
Stickstoff	N	N^2
Sauerstoff	O	O^2
Schwefel	S	S^2
Chlor	Cl	Cl^2
Brom	Br	Br^2
Jod	J	J^2

Das Molekül einer Verbindung drückt eine Formel aus, welche die Symbole der darin enthaltenen Elemente und die Zahl der Atome derselben angiebt. Jede Formel einer Verbindung ist eine Molekularformel; sie bezeichnet diejenige Gewichtsmenge, welche in Gasform gleich zwei Vol. ist. (S. 18)

Chlorwasserstoff $= HCl = 36{,}5$
Wasser $= H^2O = 18$
Ammoniak $= H^3N = 17$

Jeder chemische Prozess lässt sich durch eine Formelgleichung ausdrücken. Z. B. Chlor zersetzt Wasser, es entsteht Chlorwasserstoff, während Sauerstoff frei wird.



$$2H^2O + 2Cl^2 = 4HCl; \quad O^2$$

2 Mol.	2 Mol.	4 Mol.	1 Mol.
= 36	= 142	= 146	= 32

Natürlich sind $36 + 142 = 146 + 32$ und so immer.

Bestimmung der Molekulargewichte und der Atomgewichte. Das Gesetz der gleichen Atomenwärme.

Da das Mol. G. das doppelte Gas-V. G. ist, so ergiebt es sich aus der Bestimmung des letzteren. Diese Bestimmung ist also unerlässlich, nachdem durch Analyse die Zusammensetzung,

d. h. die relative Anzahl der Atome der Elemente einer Verbindung bestimmt worden ist.

Z. B. die Essigsäure enthält 6 Th. Kohlenstoff gegen 1 Th. Wasserstoff und 8 Th. Sauerstoff. Da 1 At. Kohlenstoff = C = 12 und 1 At. Sauerstoff = O = 16 ist, so ist die relativ kleinste Zahl der Elementaratome 1 At. Kohlenstoff gegen 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, was die Formel CH^2O ausdrücken würde. Wenn diese Formel das Mol. der Essigsäure wäre, so würde dasselbe = 12 + 2 + 16 = 30 sein. Nun ist aber das Gas-V. G. der Säure = 30, das Mol. mithin = 2 × 30 = 60, und deshalb = $C^2H^4O^2$, d. h. es enthält nicht 4, sondern 8 Atome.

Die Mol. Gew. solcher Elemente und Verbindungen, die in Gasform nicht wägbar sind, sind nicht zu bestimmen. Spricht man bei solchen Körpern vom Mol. G. so versteht man darunter im Allgemeinen diejenige Menge, welche die kleinste Zahl von Elementaratomen enthält. Solche hypothetische Mol. G. beruhen mithin lediglich auf den Atomgewichten der Elemente. Das Atomgewicht von Elementen, welche in Gasform wägbar sind, ist ihr Gas-V. G. (S. 18)

Wir haben früher (S. 16) die Gas-V. G. solcher Elemente mit ihren Verbindungsgewichten (Aequivalenten) verglichen. Wenn wir jetzt statt jener die Atomgewichte setzen, so erhalten wir dieselben Zahlen, und sehen also: die Atg. der Elemente sind gleich den Verbindungsg. (H, Cl, Br, J), oder beide stehen in einem einfachen Verhältniss zu einander (O, S). Die Atg. von Sauerstoff und Schwefel (16 und 32) verhalten sich genau wie ihre Verbindungsg. (8 und 16), allein 1 At. Sauerstoff ist = 2 Aeq., und ebenso Schwefel. Diese Erscheinung ist eine nothwendige Folge des Gesetzes der Aeq. und des Avogadro'schen Satzes.

Die grosse Mehrzahl der Elemente lässt sich gasförmig nicht erhalten; von ihnen kennt man mithin nur das Verbindungsgewicht. Beispielsweise verbinden sich erfahrungsmässig 35,5 Th. = 1 At. Chlor mit

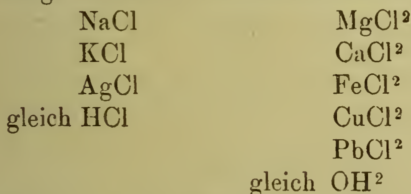
23	Natrium (Na)	12	Magnesium (Mg)
39	Kalium (K)	20	Calcium (Ca)
108	Silber (Ag)	28	Eisen (Fe)
		31,7	Kupfer (Cu)
		103,5	Blei (Pb)

diese Zahlen sind also die Verbindungsg. der betreffenden Elemente.

Wir sahen, dass die Gas-V. G. der Elemente zugleich deren Atg. sind; ferner, dass sie beim Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod gleich den Verbindungsg., allein beim Sauerstoff oder Schwefel doppelt so gross als letztere sind. (S. 16)

Die gleiche Verschiedenheit wird auch für die übrigen Elemente angenommen. Die Verbindungsg. von Natrium, Kalium, Silber nimmt man auch als die Atg. derselben an, allein diejenigen von Magnesium, Calcium, Eisen, Kupfer, Blei u. s. w. betrachtet man wie die Zahlen 8 beim Sauerstoff oder 16 beim Schwefel, d. h. man setzt die Atg. dieser Elemente doppelt so gross: Mg = 24, Ca = 40, Fe = 56, Cu = 63,4, Pb = 207.

In Folge dessen sind die Formeln der Chlorverbindungen



NaCl	$MgCl^2$
KCl	$CaCl^2$
AgCl	$FeCl^2$
gleich HCl	$CuCl^2$
	$PbCl^2$
	gleich OH^2

Wir sehen: 1 At. Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Natrium, Kalium, Silber ist = 1 Aeq.; 1 At. Sauerstoff, Schwefel, Magnesium, Calcium, Eisen, Kupfer, Blei ist = 2 Aeq.

Welches ist der Grund dieser Annahmen? Er liegt in dem *Gesetz der gleichen Atomenwärme* der festen Elemente.

Gleiche Gewichte der festen Elemente bedürfen zu ihrer Erwärmung um eine und dieselbe Grösse sehr verschiedener Wärmemengen; d. h. ihre *specifische Wärme* ist verschieden. *Dulong* und *Petit* stellten zuerst den Satz auf: die spec. Wärme der festen Elemente verhält sich umgekehrt wie ihr Atg.; oder: das Product beider ist eine constante Zahl*); oder: die spec. Wärme *je eines Atoms* dieser Elemente ist gleich gross. Dieses Gesetz von *Dulong* und *Petit* wird von den Chemikern zur Zeit als für alle festen Elemente gültig be-

*) Aus mancherlei Gründen ist das Product nur annähernd gleich, wie im vorliegenden Fall.

trachtet, und lässt also erkennen, ob das auf chemischem Wege bestimmte Atg. das richtige ist, oder ob es getheilt oder vervielfacht werden müsse.

Beispiel:

	Spec. Wärme	Verbdgsg.	Prod.
Silber	0,057	108	= 6,1
Blei	0,0314	103,5	= 3,2

Also muss das Atg. des Bleis = 2 × 103,5 = 207 genommen werden, da dann 0,0314 × 207 = 6,4 liefert.

V. Werthigkeit (Valenz) der Elementaratome.

Die Beziehungen zwischen den Verbindungsgewichten und den Atomgewichten der Elemente, welche wir bisher (S. 20) blos für die gasförmigen hervorgehoben haben, lassen sich auch bei vielen anderen Elementen verfolgen, wenn die Atg. derselben dem Gesetz der gleichen Atomwärme gemäss festgestellt sind. Unter der Voraussetzung, die Gas-V. G. der Elemente seien (bei der nämlichen Einheit) zugleich die Atg. derselben, hatte sich ergeben, dass bei gewissen in Gasform bekannten Elementen die Atg. gleich sind den Verbindungsgewichten (Aeq.); so bei Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod. Bei anderen Elementen aber fand sich, dass die Atg. doppelt so gross als die Verbindungsgewichte sind; so bei Sauerstoff und Schwefel. Nach Annahme der Atg. für die übrigen festen Elemente, wie sie jenes Gesetz verlangt, reihen sich nun manche dem Wasserstoff, Chlor etc., andere dem Sauerstoff an, und aus dem vorigen Abschnitt wissen wir schon, dass z. B. Kalium, Natrium, Silber zu jenen, Magnesium, Calcium, Eisen, Kupfer, Blei zu diesen gehören. Wir haben also die bisher nahmhaft gemachten Elemente in zwei Reihen zu ordnen:

I. Reihe			II. Reihe		
	Verbdgsg	Atg.		Verbdgsg.	Atg.
H	1	1	O	8	16
Cl	35,5	35,5	S	16	32
Br	80	80	Mg	12	24
J	127	127	Ca	20	40
Na	23	23	Fe	28	56
K	39	39	Cu	31,7	63,4
Ag	108	108	Pb	103,5	207

Stets verbindet sich 1 At. eines Elements mit 1 At. eines anderen derselben Reihe.

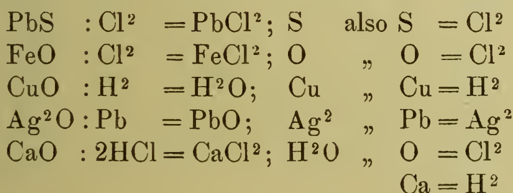
HCl, $NaBr$, AgJ – MgO, FeS u. s. w.

In der ersten Reihe ist 1 At. gleich 1 Verbindungsg., in der zweiten aber ist 1 At. gleich zwei Verbindungsg.

Wenn sich also 1 At. eines Elements der zweiten Reihe mit einem Element der ersten verbindet, so erfordert es zwei At. desselben.

H^2O, K^2O, Ag^2O, H^2S, $MgCl^2$, FeJ^2, $PbBr^2$.

Mithin ist 1 At. eines Elements der zweiten Reihe äquivalent zwei At. eines Elements der ersten. Dies tritt immer bei Zersetzungen hervor, an welchen beide Arten von Elementen theilnehmen, wie z. B.:



$PbS : Cl^2 = PbCl^2$;	S	also	$S = Cl^2$
$FeO : Cl^2 = FeCl^2$;	O	„	$O = Cl^2$
$CuO : H^2 = H^2O$;	Cu	„	$Cu = H^2$
$Ag^2O : Pb = PbO$;	Ag^2	„	$Pb = Ag^2$
$CaO : 2HCl = CaCl^2$;	H^2O	„	$O = Cl^2$
			$Ca = H^2$

Es ist also eine Eigenschaft mancher Atome, sich nur mit einem Atom anderer verbinden zu können. Atome dieser Art (I. Reihe) heissen einwerthige (monovalente), während andere (II. Reihe) nothwendig zwei At. jener bedürfen, und deshalb zweiwerthige (bivalente) heissen.

So ist Silber einwerthig, während Blei, Kupfer, Eisen zweiwerthig sind.

Die Werthigkeit oder Valenz wird, wenn nöthig, an den Symbolen bemerklich gemacht ($\overset{\prime}{Ag}$, $\overset{\prime\prime}{Pb}$).

Indem man die einwerthigen Atome als Maass für die Werthigkeit der übrigen betrachtet, und in den Verbindungen HCl und H^2O die Ein- und die Zweiwerthigkeit der beiden Elemente Chlor und Sauerstoff sich zu erkennen giebt, hat man die Zahl der Wasserstoff- oder Chloratome, mit welchen 1 At. eines Elements sich verbindet, überhaupt benutzt, um die Werthigkeit eines solchen Elements zu bezeichnen. So ist der Stickstoff = N dreiwerthig (trivalent), weil Ammoniak = H^3N und gleich ihm sind es auch Phosphor, Arsen, Antimon. Kohlenstoff = C heisst vierwerthig (tetravalent), weil das

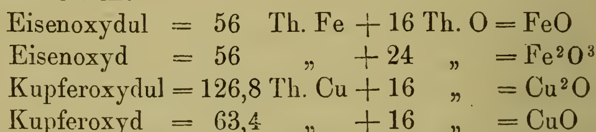
Grubengas = H^4C ist. Ja selbst fünf- und sechswerthige Elemente giebt es.

Werthigkeit oder Valenz ist also das Verbindungsvermögen der Elemente, gemessen am Wasserstoff oder Chlor; sie ist gleich der Anzahl von Aequivalenten, welche einem Atom entsprechen. Aequivalente sind gleichsam Atombruchtheile von gleicher Werthigkeit. Die Valenz eines Elements ist bestimmt durch die Anzahl einwerthiger Atome, welche mit einem Atom von ihm eine unzersetzt flüchtige Verbindung bilden.

Einwerthige Atome besitzen nur eine Verwandschaftseinheit (V. E.), zwei- oder mehrwerthige (polyvalente) besitzen deren zwei, drei, vier, fünf oder sechs.

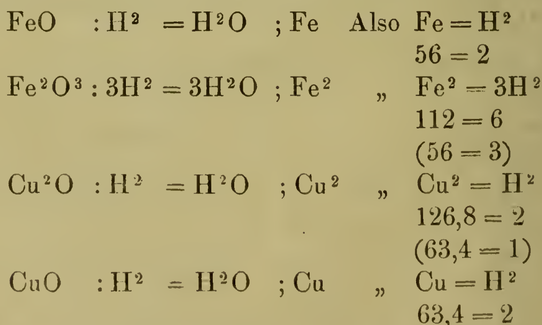
Während das Atg. eines Elements unveränderlich ist, folgt aus dem Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse (S. 11), dass das Verbindungsg. oder Aeq. eines Elements verschieden sein kann. Jedes Element, welches sich mit einem anderen in mehreren Verhältnissen verbindet, hat in diesen Verbindungen ein anderes Aequivalent. Die Werthigkeit eines mehrwerthigen Elements ist daher in seinen Verbindungen verschieden.

Wir kennen:



Eisenoxydul	=	56	Th. Fe	+ 16	Th. O	= FeO
Eisenoxyd	=	56	„	+ 24	„	= Fe^2O^3
Kupferoxydul	=	126,8	Th. Cu	+ 16	„	= Cu^2O
Kupferoxyd	=	63,4	„	+ 16	„	= CuO

Bei der Zersetzung dieser Oxyde durch Wasserstoff wird Wasser gebildet und das Metall reducirt.



$FeO : H^2 = H^2O ; Fe$ Also $Fe = H^2$
$56 = 2$

$Fe^2O^3 : 3H^2 = 3H^2O ; Fe^2$ „ $Fe^2 = 3H^2$
$112 = 6$
$(56 = 3)$

$Cu^2O : H^2 = H^2O ; Cu^2$ „ $Cu^2 = H^2$
$126{,}8 = 2$
$(63{,}4 = 1)$

$CuO : H^2 = H^2O ; Cu$ „ $Cu = H^2$
$63{,}4 = 2$

Also ist 1 At. Eisen (56 Th.) einmal aeq. 2 Th. = 2 At. Wasserstoff; ein andermal ist dieselbe Menge Eisen aeq. 3 At. Wasserstoff. Im Kupferoxydul ist 1 At. Kupfer aeq. 1 At. H,

im Oxyd aber 2 At. H. Die Aeq. des Eisens verhalten sich (gegen 1 Th. = 1 At. Wasserstoff) = $28 : 18\frac{2}{3} = 3 : 2$, die des Kupfers = $63{,}4 : 31{,}7 = 2 : 1$. Im Eisenoxydul und im Kupferoxyd sind beide Elemente zweiwerthig, im Kupferoxydul ist das Kupfer einwerthig, im Eisenoxyd ist das Eisenatom dreiwerthig.

Hieraus ergiebt sich, dass die Werthigkeit mehrwerthiger Elemente verschieden ist, je nach den Verbindungen, von welchen man bei ihrer Bestimmung ausgeht. Erst in dem theoretischen Anhang wird sich Gelegenheit finden, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

VI. Die Constitution chemischer Verbindungen. Isomerie.

Aus vielfachen Gründen ist die Annahme gerechtfertigt, dass die zu einem Mol. verbundenen Atome eine ganz bestimmte Stellung zu einander haben. Diese Stellung oder die chemische Constitution einer Verbindung leitet man aus dem Verhalten der Verbindung gegen andere Körper ab, und drückt sie durch eine Formel (rationelle oder Constitutions-Formel) aus. Analoges Verhalten mehrerer Verbindungen lässt auf analoge Constitution derselben schliessen.

Zu den Gründen, welche die Annahme einer bestimmten Constitution für jede Verbindung zu einer Nothwendigkeit machen, gehört vor allem die Isomerie.

Dass ein fester Körper amorph oder krystallisirt, ein krystallisirter heteromorph sein kann, wurde schon gesagt (S. 4) Selbst ein gasförmiges Element kann in verschiedenen Zuständen mit abweichenden Eigenschaften existiren (z. B. der gewöhnliche und der aktive Sauerstoff). Ein flüssiger oder fester Körper kann in zwei Zuständen existiren, in dem einen dreht er oder seine Lösung die Polarisationsebene des Lichts, in dem anderen ist er optisch inaktiv (Amylalkohol, Aepfelsäure). Ein krystallisirter Körper kann in Krystallen erscheinen, welche zwar im Allgemeinen ganz gleich sind, jedoch sich dadurch unterscheiden, dass gewisse Flächen an der einen Art von Krystallen links, an der anderen rechts liegen (Enantiomorphie). Solche Körper sind in der Regel optisch aktiv (Quarz, Zuckerarten). Ja man kennt Fälle, wo aus der Vereinigung solcher linker

und rechter Krystalle ein materiell gleicher Körper von anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften hervorgeht (Traubensäure aus Links- und Rechtsweinsäure).

Alle diese Verschiedenheiten führt man auf eine verschiedenartige Stellung der Moleküle zurück.

Die eigentlich isomeren Körper sind solche, welche bei gleicher Zusammensetzung ein verschiedenes chemisches und physikalisches Verhalten zeigen, so dass man annehmen muss, in ihren Mol. sei die Stellung der Atome eine verschiedene.

Jedes der zu einem Mol. verbundenen Elementaratome wird durch ein oder mehrere ihm zunächstliegende angezogen und in seiner Stellung erhalten.

Ein einwerthiges Atom hängt nur mit einem anderen Atom zusammen.

Ein zweiwerthiges hängt im Innern des Atomcomplexes mit zwei anderen zusammen.

Zwei zwei- oder mehrwerthige Atome können unter einander zusammenhängen (gegenseitig sich binden), so dass sie einen Theil ihrer Anziehungskraft für andere nächstliegende Atome hierdurch verlieren.

Sind die Endglieder eines Atomcomplexes mit ihrer gesammten Anziehungskraft gebunden, so ist die Verbindung eine gesättigte. Findet das Gegentheil statt, so heisst sie eine ungesättigte.

Bei eintretender Zersetzung wird der Atomcomplex der Mol. an irgend einer Stelle unterbrochen. Da dies an verschiedenen Stellen erfolgen kann, so erklärt sich die Erscheinung, dass eine Verbindung je nach den Umständen verschiedene Zersetzungsprodukte liefert.

Bei der Zersetzung von Verbindungen, welche in ihrem Verhalten und in ihren Eigenschaften analog sind, und denen gewisse Elemente gemein sind, bleibt häufig eine und dieselbe Atomgruppe unzersetzt und geht unverändert in die neue Verbindung über. Die Atome innerhalb einer solchen Gruppe werden also durch eine stärkere Anziehung unter sich zusammengehalten.

Solche Atomgruppen heissen zusammengesetzte Radikale.

Beispiele. — In allen Ammoniaksalzen kehrt die Gruppe

NH^4 (Ammonium) wieder; in allen Cyanverbindungen die Gruppe NC (Cyan). Bei der Behandlung organischer Körper mit Salpetersäure HNO^3 tritt die Gruppe NO^2 an die Stelle von 1 At. H, oder es treten nNO^2 für nH ein, indem sich Nitroverbindungen bilden. Aus Alkohol C^2H^6O lassen sich viele Verbindungen (Alkoholderivate) darstellen, in denen die Gruppe C^2H^5 (Aethyl) wiederkehrt.

Die Frage, ob die zusammengesetzten Radikale in den Mol. präexistiren oder nicht, ist faktisch nicht zu entscheiden, allein die Erfahrung, dass eine und dieselbe Verbindung in verschiedener Weise aus ihren Bestandtheilen sich bilden, und dass sie, je nach den Umständen, eine verschiedene Art der Zersetzung erleiden kann, spricht mehr dafür, dass die sogenannten zusammengesetzten Radikale, die ja theilweise für sich bekannt sind, erst im Augenblick des Zerfallens der Mol. entstehen.

Anmerkung: Man deutet sie in den Formeln durch Einklammern der betreffenden Symbole an, und schreibt also

Salpetersäure	$HO(NO^2)$
Cyanwasserstoff	H(NC)
Alkohol	$HO(C^2H^5)$

Dass die zusammengesetzten Radikale ein- oder mehrwerthig sein müssen, folgt aus ihrer Stellung zu dem Rest der At. im Molekül.

VII. Elektrolyse chemischer Verbindungen. Elektrochemischer Charakter der Elemente.

Flüssige chemische Verbindungen werden durch den elektrischen Strom zersetzt, wenn sie Leiter desselben (Elektrolyte) sind. Der Vorgang heisst elektrochemische Zersetzung oder Elektrolyse.

Besteht eine Verbindung aus zwei Elementen, so wandern dieselben nach den Stellen, an welchen der Strom ein- und austritt (den Polen) und häufen sich dort an. Diese Stellen oder Pole werden als Elektroden, und zwar als positive (Anode) und negative (Kathode) unterschieden.

So tritt bei der Elektrolyse des Wassers der Wasserstoff am negativen, der Sauerstoff am positiven Pol frei auf.

Von der Erfahrung ausgehend, dass zwei Körper mit freier entgegengesetzter Elektricität sich anziehen, hat man die Elemente, welche gleich dem Wasserstoff, Kalium etc. sich am ne-

gativen Pol abscheiden, elektropositive genannt, und umgekehrt.

Hiernach ist der Wasserstoff der elektropositive, der Sauerstoff der elektronegative Bestandtheil des Wassers.

Auch wenn eine Verbindung aus mehr als zwei Elementen besteht, wird sie elektrolytisch in zwei Theile zersetzt. Aus Ammoniaksalzen tritt NH^4 (Ammonium) an den negativen, aus Cyanverbindungen NC (Cyan) an den positiven Pol.

Ein und derselbe Strom zersetzt von verschiedenen Verbindungen, welche er hinter einander durchläuft, aequivalente Mengen, und scheidet also auch aeq. Mengen ihrer Bestandtheile ab.

Wenn die abgeschiedenen Körper eine Wirkung auf den Elektrolyten selbst oder auf das Lösungsmittel haben, so tritt eine sekundäre Zersetzung ein.

Eine Auflösung von Kupferchlorid $CuCl^2$ liefert Kupfer am negativen, Chlor am positiven Pol. Aber eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd $CuSO^4$ giebt am letzteren nicht SO^4, weil hierbei 1 Mol. Wasser ausserdem zersetzt wird,



$$SO^4 : H^2O = H^2SO^4 \,;\, O$$

d. h. es bildet sich Schwefelsäure H^2SO^4, während Sauerstoff frei wird.

Ebenso liefert eine Auflösung von Chlorkalium KCl am negativen Pol kein Kalium, sondern in Folge einer Wasserzersetzung



$$K : H^2O = HOK \,;\, H$$

wird Kaliumhydroxyd HOK frei und Wasserstoff entwickelt sich.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali K^2SO^4 giebt aus gleichen Ursachen am negativen Pol HOK und H, am positiven H^2SO^4 und O.

Die an den Polen abgeschiedenen Elemente zeigen keine freie Elektricität; die Namen: elektropositive und negative bezeichnen nichts weiter als die Richtung, in welcher sie der Strom fortführt.

Während aber Wasserstoff (auch Kalium, Natrium etc.) stets elektropositiv, Sauerstoff stets elektronegativ erscheint, kann ein Element bald den einen, bald den anderen Charakter zeigen, je nachdem es mit Wasserstoff oder Sauerstoff verbunden ist. Chlor und Schwefel sind elektronegativ in Chlor-

wasserstoff und Schwefelwasserstoff, aber elektropositiv in ihren Sauerstoffverbindungen. Der elektrochemische Charakter eines Elements wird also wesentlich durch seine Verbindung mit einem anderen bestimmt.

Die Erfahrung lehrt, dass Elemente von ähnlichem elektrochemischem Charakter sich vorzugsweise leicht in Verbindungen ersetzen können, so dass ihre Aeq. sich unmittelbar bestimmen lassen. So z. B. Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor; oder andererseits Wasserstoff, Kalium, Natrium, Silber, Kupfer, Eisen. Trotzdem findet unter Umständen auch der Ersatz eines elektopositiven Elements durch ein elektronegatives statt. (Wasserstoff durch Chlor).

VIII. Gruppirung der Elemente. Chemische Systematik.

Die Anordnung und Gruppirung der Elemente ist die Grundlage des chemischen Systems, welches jene und ihre Verbindungen nach ihren allseitigen Beziehungen ordnet, und zu diesem Zweck alle Eigenschaften der Körper, ihre chemischen und physikalischen, zu berücksichtigen hat. So lange aber unsere Kenntnisse von diesen Eigenschaften nicht vollständig sind, beschränken wir uns darauf, eine systematische Anordnung zu suchen, welche, wenn sie den Zwecken eines Lehrbuchs dienen soll, die chemischen Eigenschaften in den Vordergrund stellt.

Die ältere Unterscheidung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle ist unstatthaft, weil der Begriff Metall ein physikalischer, kein chemischer ist, und jedes feste Element je nach seiner molekularen Beschaffenheit einen metallischen und einen nichtmetallischen Zustand besitzen kann. Bedient man sich in der Chemie gleichwohl des Wortes Metall, so folgt man dem gewöhnlichen Sprachgebrauch bei einer gewissen Anzahl von Elementen.

Die Elemente bilden einzelne Gruppen, deren Glieder durch ein ähnliches chemisches Verhalten, durch Analogie ihrer Verbindungen, oft auch durch Aehnlichkeit in Bezug auf physikalische Eigenschaften sich auszeichnen. Solche Gruppen sind z. B. die der Salzbildner, der Alkalimetalle, der Platinmetalle, des Schwefels, Selens und Tellurs.

Wenn aber verschiedene Elemente Verbindungen bilden, welche in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten ähnlich sind, so ist der Grund zunächst darin zu suchen, dass diese Zusammensetzung eine analoge, dass das Atomverhältniss der Elemente in ihren Verbindungen dasselbe ist. Dies wird bei Elementen gleicher Werthigkeit am häufigsten der Fall sein und darum bildet man die Gruppen der Elemente aus gleichwerthigen Gliedern.

Zunächst aber bringen wir die Elemente in zwei Reihen, die wir die Sauerstoffreihe und die Wasserstoffreihe nennen.

Die Sauerstoffreihe enthält diejenigen Elemente, welche wegen ihres Verhaltens bei der Elektrolyse vorwiegend als elektronegative Elemente bezeichnet werden. Sie enthält die sogenannten Nichtmetalle und die stärker elektronegativen Metalle. Ihre Verbindungen mit Sauerstoff sind meist Säureanhydride (die höheren Oxydationsstufen, wie z. B. J^2O^5, SO^3, N^2O^5, V^2O^5, SiO^2, CrO^3 und die niederen: SO^2, N^2O^3, As^2O^3) oder Säureradikale (NO, NO^2, CO, VO). Der elektronegative Charakter wird bei mehreren vier- und sechswerthigen Elementen schwächer, so dass die Oxyde als Basisanhydride auftreten (Bi^2O^3, SnO, Cr^2O^3, UO^2 und UO^3). Sie gehen mit dem Wasserstoff um so leichter Verbindungen ein, je elektronegativer sie im Allgemeinen sind. Solche Verbindungen sind nicht bekannt von B, Bi, Ti, Sn und den fünf- und sechswerthigen.

Die Wasserstoffreihe bilden die elektropositiven Elemente, deren Oxyde (Metalloxyde) grösstentheils Basisanhydride sind. Aber auch hier macht sich der elektronegative Charakter bei manchen geltend, insofern deren Oxyde Säureanhydride sind (MnO^3, Mn^2O^7, PtO^2, OsO^4). Sie bilden mit dem Wasserstoff keine Verbindungen.

Jede dieser beiden Reihen ist in zwei Nebenreihen getheilt, deren eine die ein-, drei- und fünfwerthigen, die andere die zwei-, vier- und sechswerthigen Elemente umfasst. Die angegebene Werthigkeit ist, gemäss den Ansichten, die über diesen Begriff jetzt herrschen, entweder eine constante, oder nur die gewöhnliche, so dass im letzteren Fall dreiwerthige auch fünf-

werthig, zweiwerthige auch vier- und sechswerthig wirken können.

Den Elementen sind die Symbole und Atg. beigesetzt.

Diese wie jede andere Classification ist mangelhaft; die Stellung mancher Elemente wird bei ihren vielfachen Beziehungen zu anderen immer zweifelhaft bleiben. So kann man Zinn in die Platingruppe, Thallium in die Eisengruppe setzen.

Sauerstoffreihe.

(Elektronegative Elemente.)

Sauerstoff O 16.

I. Chlorgruppe.

Fluor	Fl	19
Chlor	Cl	35,5
Brom	Br	80
Jod	J	127

II. Schwefelgruppe.

Schwefel	S	32
Selen	Se	79
Tellur	Te	128

III. Stickstoffgruppe.

Bor	B	11
Stickstoff	N	14
Phosphor	P	31
Arsen	As	75
Antimon	Sb	122 (120)
Wismuth	Bi	208

IV. Kohlenstoffgruppe.

Kohlenstoff	C	12
Silicium	Si	28
Titan	Ti	48
Zirkonium	Zr	90
Zinn	Sn	118
Thorium	Th	234

V. Vanadingruppe.

Vanadin	V	51,4
Niob	Nb	94
Tantal	Ta	182

VI. Chromgruppe.

Chrom	Cr	52
Molybdän	Mo	92
Wolfram	W	184
Uran	U	240

IX. Lösung und Gasabsorption.

Eine chemische Verbindung hat eine constante Zusammensetzung, und ist in ihrem Bestand unabhängig vom Druck und in vielen Fällen auch von der Temperatur (S. 8).

Es giebt aber auch Vereinigungen zweier Körper, welche, weil sie unter bestimmten Umständen gleichfalls constant zu-

Wasserstoffreihe.

(Elektropositive Elemente.)

Wasserstoff H 1.

	Kaliumgruppe.			**Baryum- u. Eisengruppe.**				
	Lithium	Li	7	(Beryllium	Be	9,33)	(?)	
	Natrium	Na	23	Magnesium	Mg	24		
	Kalium	K	39	Calcium	Ca	40		
I.	Rubidium	Rb	85,5	Strontium	Sr	88		
	Silber	Ag	108	Baryum	Ba	137		
	Cäsium	Cs	133					
	Thallium	Tl	204	Mangan	Mn	55		
				Eisen	Fe	56		II.
	Aluminiumgruppe.			Nickel	Ni	58	(?)	
	Aluminium	Al	27,3	Kobalt	Co	59	(?)	
	Gallium	Ga	70	Kupfer	Cu	63,4		
	Yttrium*)	Y	92,5	Zink	Zn	65		
	Indium	In	113,7	Kadmium	Cd	112		
III.	Cer	Ce	138	Quecksilber	Hg	200		
	Lanthan	La	139	Blei	Pb	207		
	Didym	Di	144					
	Erbium*)	Er	168,9	**Platingruppe.**				
	Gold	Au	196	Rhodium	Rh	104		
				Ruthenium	Ru	(?)		
				Palladium	Pd	106		IV.
				Iridium	Ir	193		
				Platin	Pt	198		
				Osmium	Os	198	(?)	

sammengesetzt sind, nicht als Gemenge, weil sie aber durch jeden Wechsel von Temperatur oder Druck verändert werden, auch nicht als wahre Verbindungen betrachtet werden können.

*) Neueren Untersuchungen zufolge werden Yttrium und Erbium von anderen Elementen begleitet (Terbium, Ytterbium, Scandium, Philippium, Decipium etc.), die indessen noch wenig erforscht sind.

Lösung. — Feste, seltener flüssige Körper lösen sich in flüssigen, und das allgemeinste Lösungsmittel ist das Wasser. Nicht jeder Körper ist in jedem Lösungsmittel löslich; viele Salze sind in Wasser unlöslich, Harze lösen sich nur in Alkohol, Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Die Menge des sich lösenden Körpers ist für eine gegebene Menge des Lösungsmittels für jede Temperatur eine bestimmte; in einer solchen gesättigten Lösung ist also das Verhältniss beider Körper für eine bestimmte Temperatur ein constantes, wodurch die gesättigten Lösungen den wahren Verbindungen ähnlich erscheinen. In der Regel aber wächst die Löslichkeit, z. B. diejenige eines Salzes in Wasser, mit der Temperatur, heisses Wasser löst mehr vom Salz als kaltes, deshalb wird eine bei einer gewissen Temperatur gesättigte Lösung durch Erwärmen fähig, noch mehr Salz zu lösen, während sie beim Abkühlen eine solche Menge des Salzes in Krystallen ausscheidet, dass die bleibende Lösung (Mutterlauge) eine bei einer solchen niedrigeren Temperatur gesättigte Lösung darstellt. Diese durch Temperatur-Aenderungen erfolgende Zersetzung einer gesättigten Lösung erfolgt stetig, während die Zersetzung wirklicher Verbindungen durch Erhitzen entweder ein vollständiges Zerfallen in die Bestandtheile oder eine partielle ist, wo eine bestimmte Menge eines Bestandtheils frei wird (Mangansuperoxyd verliert beim Glühen stets $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs und wird zu Manganoxydoxydul).

Beim Lösen eines festen Körpers wird Wärme gebunden. Viele Salze lösen sich in Wasser unter starker Abkühlung.

In vielen Fällen zersetzt sich eine in der Wärme gesättigte L. beim Abkühlen nicht; eine solche heisst eine übersättigte L. — Eine Erschütterung, Eintauchen fester Körper etc. bewirkt ein plötzliches Krystalliren, wobei Wärme frei wird.

Zuweilen bilden sich beim Lösen feste Verbindungen beider Körper. Manche wasserfreie Salze lösen sich in Wasser als Hydrate ($CaCl^2$, K^2CO^3, Na^2SO^4 u. s. w.). In solchen Fällen ist die Lösung von einer T.-Erhöhung begleitet. Beim Erwärmen der Lösung eines solchen Hydrats erfolgt zuweilen wieder eine Zersetzung desselben, und die Lösung enthält dann umsomehr von dem wasserfreien Salze, je höher ihre T. ist.

Gasabsorption. — Die verschiedenen Gase sind in

Flüssigkeiten mehr oder minder löslich. Die Menge Gas, welche sich in einer gegebenen Menge Flüssigkeit löst oder von ihr absorbirt wird, hängt von der T. und von dem Druck ab. Sie nimmt mit steigender T. ab und mit steigendem Druck zu. Bei einer und derselben T. ist das Gewicht des absorbirten Gases proportional dem Druck, jedoch sein Vol. ist unter jedem Druck dasselbe (Henry-Dalton'sches Gesetz). Doch ist dies nicht in aller Strenge der Fall.

Gase verhalten sich also bei ihrer Lösung bezüglich der T. umgekehrt wie feste Körper, wiewohl es bei beiden einzelne Ausnahmen giebt.

Absorptionscoëfficient nennt man das Vol. eines Gases, welches von 1 Vol. Flüssigkeit (meist Wasser) bei 0° und 760 *mm* Druck absorbirt wird.

Gesättigte Gaslösungen werden durch jede Aenderung von T. oder Druck ebenfalls stetig zersetzt.

Auch bei der Absorption von Gasen können sich Verbindungen bilden (Chlorhydrat).

X. Säuren. Basen. Salze.

Säuren, Basen und Salze sind die wichtigsten Arten chemischer Verbindungen. Die Begriffe: Säure und Basis drücken einen Gegensatz aus, der durch die gegenseitige Wirkung beider aufgehoben wird, indem sie ein Salz bilden. Lösliche Säuren haben einen sauren Geschmack, lösliche Basen einen laugenartigen; sie verändern gewisse Pflanzenfarben im entgegengesetzten Sinn. Eine Säure wird durch eine Basis neutralisirt und umgekehrt; ein Salz ist (wenigstens oft) neutral.

Säuren und Basen sind Wasserstoffverbindungen.

Es giebt zwei Arten von Säuren, und zwar zunächst sauerstofffreie, welche nur aus Wasserstoff und einem Salzbildner (Cl, Br, J, Fl) bestehen: Halogensäuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure, HCl, Fluorwasserstoffsäure, HFl. Einige enthalten an Stelle des elementaren Salzbildners eine Atomgruppe (ein zusammengesetztes Radikal), z. B. Cyanwasserstoffsäure HNC, in welcher NC = Cyan mit Wasserstoff verbunden ist.

Die Mehrzahl der Säuren ist sauerstoffhaltig: Sauer-

stoffsäuren oder Oxysäuren. Eine solche Säure besteht aus Wasserstoff, Sauerstoff und irgend einem Element der Sauerstoffreihe (einem elektronegativen Element). Z. B.:

$HClO^3$ Chlorsäure.
$HClO^4$ Ueberchlorsäure.
HNO^3 Salpetersäure.
H^2SO^4 Schwefelsäure.
H^2CrO^4 Chromsäure.
H^3PO^4 Phosphorsäure.
$H^4P^2O^7$ Pyrophosphorsäure.

Nur wenige Elemente der Wasserstoffreihe sind Bestandtheile von Säuren. Z. B.:

$HMnO^4$ Uebermangansäure.

Diese Beispiele lehren, dass ein Mol. einer Säure ein bis vier At. Wasserstoff enthalten kann. Hiernach werden die Säuren in monohydrische und polyhydrische unterschieden. Salpetersäure ist eine monohydrische, Schwefelsäure eine dihydrische, Phosphorsäure eine trihydrische, Pyrophosphorsäure eine tetrahydrische Säure.

Die Constitution der Oxysäuren hängt von der Natur des wechselnden Elements ab. Ist dasselbe einwerthig und enthält das Mol. der Säure nur ein At. Sauerstoff, so ist die Säure analog dem Wasser, z. B.:

H^2O = Wasser = H – O – H
$HClO$ = Unterchlorige S. = H – O – Cl

Sind aber im Mol. der Säure mehrere Sauerstoffatome vorhanden, so denkt man sich dieselben gegenseitig gebunden. Z. B.:

$HClO^3$ = Chlorsäure = H – O – O – O – Cl
$HClO^4$ = Ueberchlorsäure = H – O – O – O – O – Cl

Ist das wechselnde Element ein mehrwerthiges, so nimmt man dasselbe an. Z. B.:

Wenn Stickstoff dreiwerthig ist,

HNO^3 = Salpetersäure O = N – O – O – H

Wenn Schwefel zweiwerthig ist,

H^2SO^4 = Schwefelsäure H – O – O – S – O – O – H

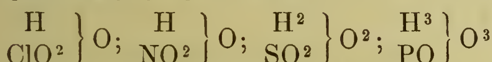
Wenn Phosphor dreiwerthig ist,

$$H^3PO^4 = \text{Phosphorsäure } H - O - O - P \begin{cases} O - H \\ O - H \end{cases}$$

Viele Chemiker nehmen an, dass innerhalb des Moleküls gewisse Atomgruppen präexistiren (zusammengesetzte Radikale) (S. 26), und drücken dies durch Einklammern der betreffenden Symbole aus. Nach dieser Auffassung wäre:

$(HO)\ (ClO^2)$ = Chlorsäure.
$(HO)\ (NO^2)$ = Salpetersäure.
$\begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} (SO^2)$ = Schwefelsäure.
$\begin{pmatrix} HO \\ HO \\ HO \end{pmatrix} (PO)$ = Phosphorsäure.

Eine dem Sinne nach gleiche, in der Form etwas abweichende Schreibweise der Formeln ist:



$$\left.\begin{matrix} H \\ ClO^2 \end{matrix}\right\} O; \quad \left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O; \quad \left.\begin{matrix} H^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2; \quad \left.\begin{matrix} H^3 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3$$

Die Atomgruppe HO nennt man Hydroxyl; NO^2 Nitrodioxyl, SO^2 Sulfuryl. Die beiden ersten müssen als einwerthig, SO^2 muss als zweiwerthig, PO als dreiwerthig betrachtet werden.

In den organischen Säuren ist Kohlenstoff ein beständiger Bestandtheil. Z. B.:

Ameisensäure	CH^2O^2
Oxalsäure	$C^2H^2O^4$
Essigsäure	$C^2H^4O^2$

Säureanhydride. — Viele Säuren zersetzen sich, insbesondere beim Erhitzen, so dass der Wasserstoff als Wasser austritt. Der Rest heisst ein Säureanhydrid. Bei mono- und trihydrischen Säuren sind zwei Mol. hierzu erforderlich:

$H^2SO^4 - H^2O$ und SO^3 Schwefelsäureanhydrid.
$2HNO^3 - H^2O$ und N^2O^5 Salpetersäureanhydrid.
$2H^3PO^4 - 3H^2O$ und P^2O^5 Phosphorsäureanhydrid.

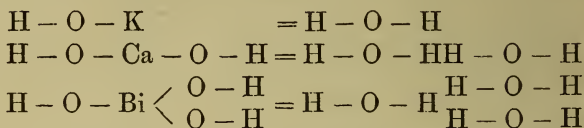
Basen sind Verbindungen von Wasserstoff mit Sauerstoff und einem Element der Wasserstoffreihe (einem elektropositiven Element, Metall). Eine Basis heisst auch ein Hydroxyd. Z. B.:

$H\overset{'}{K}O$ Kaliumhydroxyd.
$H^2\overset{''}{Ca}O^2$ Calciumhydroxyd.
$H^3\overset{'''}{Bi}O^3$ Wismuthhydroxyd.

Schon diese Beispiele lehren, dass es mono-, di- und trihydrische Basen giebt. Die Zahl der Wasserstoffatome ent-

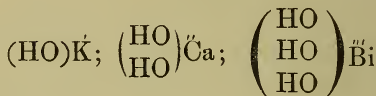
spricht der Werthigkeit des Metalls, und ist immer gleich derjenigen der Sauerstoffatome.

Die Constitution der Basen ist gleichfalls der des Wassers analog.



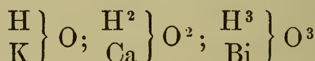
$$H-O-K \qquad = H-O-H$$
$$H-O-Ca-O-H = H-O-H\,H-O-H$$
$$H-O-Bi\left\langle \begin{matrix} O-H \\ O-H \end{matrix}\right. = H-O-H \begin{matrix} H-O-H \\ H-O-H \end{matrix}$$

Unter Annahme präexistirender zusammengesetzter Radikale schreibt man:



$$(HO)\overset{\prime}{K};\ \left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right)\overset{\prime\prime}{Ca};\ \left(\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right)\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$$

Oder auch:



$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O;\ \left.\begin{matrix}H^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2;\ \left.\begin{matrix}H^3\\Bi\end{matrix}\right\}O^3$$

Basisanhydride entstehen, wenn die Basen sich unter Abscheidung des Wasserstoffs in der Form von Wasser zersetzen. Die Anhydride sind Metalloxyde.

$2HKO$ — H^2O und K^2O (Kaliumoxyd oder Kali).

H^2CaO^2 — H^2O und CaO (Calciumoxyd oder Kalk).

$2H^3BiO^3$ — $3H^2O$ und Bi^2O^3 (Wismuthoxyd).

Eine Säure oder eine Basis kann sich mit ihrem Anhydrid verbinden. Z. B.:

$\left.\begin{matrix}H^2SO^4\\SO^3\end{matrix}\right\}$ krystallisirt aus der Lösung des Anhydrids in der Säure.

$\left.\begin{matrix}H^6AlO^6\\2AlO^3\end{matrix}\right\}$ entsteht durch Erhitzen des Aluminiumhydroxyds H^6AlO^6.

Ein Salz ist das Produkt der gegenseitigen Wirkung einer Säure und einer Basis. Neben dem Salz bildet sich Wasser, indem der Wasserstoff beider Körper mit der erforderlichen Menge Sauerstoff zusammentritt.

Aus einer Halogensäure und einer Basis entsteht ein Haloidsalz.



$$HCl : KHO = KCl \text{ und } H^2O$$

Chlorkalium Wasser



$$H^2Cl^2 : CaH^2O^2 = CaCl^2 \text{ und } H^4O^2$$

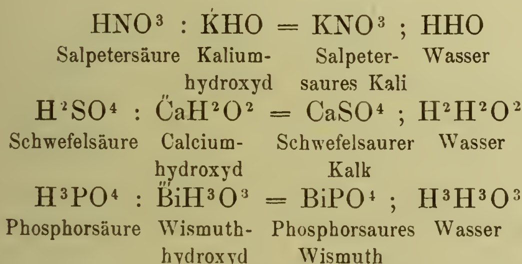
Chlorcalcium

Ein Haloidsalz besteht also nur aus einem Metall und

einem Salzbildner. Bei seiner Bildung tritt das Metall der Basis an die Stelle des Wasserstoff der Säure, was nur in dem Verhältniss der Aequivalente geschehen kann (K = H, Ca = 2H). Natürlich kann man auch sagen: der Wasserstoff der Säure ersetzt das Metall der Basis. Die Zahl der Wasserstoffatome in der Säure und der Basis sind gleich, und die Zahl der Mol. des entstehenden Wassers ist gleich der Zahl der Wasserstoffatome der einwirkenden Säure oder Basis.

Aus einer Sauerstoffsäure (Oxysäure) und einer Basis entsteht ein Sauerstoffsalz (Oxysalz).

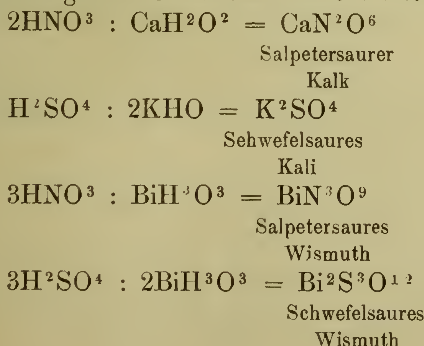
Hierbei wird der Wasserstoff der Säure durch das Metall der Basis ersetzt. Gleichzeitig entsteht Wasser, indem der Wasserstoff der Säure an die Stelle des Metalls der Basis tritt. Z. B.:



HNO^3 :	$\overset{\prime}{K}HO$ =	KNO^3 ;	HHO
Salpetersäure	Kalium-hydroxyd	Salpeter-saures Kali	Wasser
H^2SO^4 :	$\overset{\prime\prime}{C}aH^2O^2$ =	$CaSO^4$;	$H^2H^2O^2$
Schwefelsäure	Calcium-hydroxyd	Schwefelsaurer Kalk	Wasser
H^3PO^4 :	$\overset{\prime\prime\prime}{B}iH^3O^3$ =	$BiPO^4$;	$H^3H^3O^3$
Phosphorsäure	Wismuth-hydroxyd	Phosphorsaures Wismuth	Wasser

In allen diesen Fällen enthalten Säure und Basis gleichviel Wasserstoff. Sind also, wie hier, beide von gleicher Hydricität, so wirken sie zu je einem Mol. aufeinander.

Sind Basis und Säuren von ungleicher Hydricität, so ererfolgt ihre gegenseitige Wirkung in einem solchen Mol.-Verhältniss, dass sie gleichviel Wasserstoff enthalten, Z. B.:

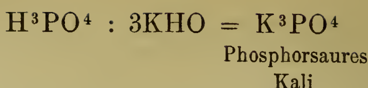


$2HNO^3 : CaH^2O^2 = CaN^2O^6$
Salpetersaurer Kalk

$H^2SO^4 : 2KHO = K^2SO^4$
Schwefelsaures Kali

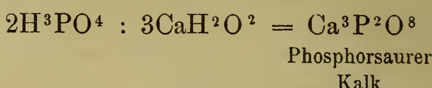
$3HNO^3 : BiH^3O^3 = BiN^3O^9$
Salpetersaures Wismuth

$3H^2SO^4 : 2BiH^3O^3 = Bi^2S^3O^{12}$
Schwefelsaures Wismuth



$$H^3PO^4 : 3KHO = K^3PO^4$$

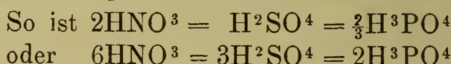
Phosphorsaures Kali



$$2H^3PO^4 : 3CaH^2O^2 = Ca^3P^2O^8$$

Phosphorsaurer Kalk

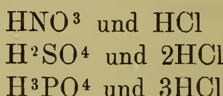
In Bezug auf eine gegebene Menge Basis nennt man die Quantitäten der verschiedenen Säuren, welche zur Salzbildung erforderlich sind, Aequivalente dieser Säuren.



So ist $2HNO^3 = H^2SO^4 = \frac{2}{3}H^3PO^4$

oder $6HNO^3 = 3H^2SO^4 = 2H^3PO^4$

Auch sind äquivalent:

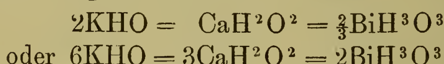


HNO^3 und HCl

H^2SO^4 und $2HCl$

H^3PO^4 und $3HCl$

Ebenso nennt man die Quantitäten der Basen, welche eine gegebene Menge einer Säure sättigen (d. h. mit ihr ein Salz bilden), Aequivalente dieser Basen.



$$2KHO = CaH^2O^2 = \frac{2}{3}BiH^3O^3$$

oder $6KHO = 3CaH^2O^2 = 2BiH^3O^3$

Aequivalente Mengen von Säuren und Basen enthalten gleichviel Wasserstoff. Ein Salz entsteht aus der Wirkung gleicher Aeq. von Säure und Basis.

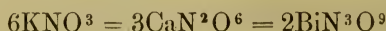
Die so entstehenden Salze heissen normale Salze. Man nennt sie auch wohl neutrale Salze, jedoch reagiren viele von ihnen nicht neutral.

Aequivalente von Salzen sind diejenigen Mengen, welche, bei dem nämlichen Metall, gleichviel desselben enthalten.



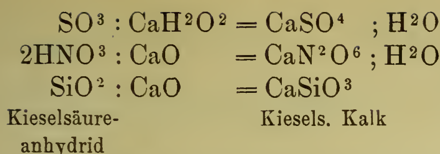
$$2KCl = 2KNO^3 = K^2SO^4$$

Oder diejenigen, welche, bei der nämlichen Säure, gleichviel vom elektronegativen Element und vom Sauerstoff enthalten.



$$6KNO^3 = 3CaN^2O^6 = 2BiN^3O^9$$

Ein Salz bildet sich häufig auch durch die Wirkung eines Säureanhydrids auf eine Basis, eines Basisanhydrids auf eine Säure, oder der Anhydride beider. Z. B.:

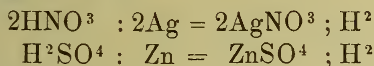


$$SO^3 : CaH^2O^2 = CaSO^4 \; ; H^2O$$
$$2HNO^3 : CaO = CaN^2O^6 \; ; H^2O$$
$$SiO^2 : CaO = CaSiO^3$$

Kieselsäure-anhydrid — Kiesels. Kalk

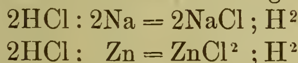
In den ersten beiden Fällen wird halb so viel, im letzten Fall natürlich kein Wasser gebildet.

Salze bilden sich endlich auch durch die Wirkung von Säuren auf Metalle. Z. B.:



$$2HNO^3 : 2Ag = 2AgNO^3 \; ; H^2$$
$$H^2SO^4 : Zn = ZnSO^4 \; ; H^2$$

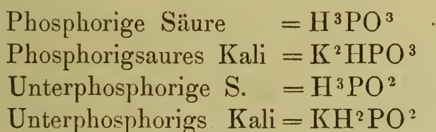
Dasselbe gilt hinsichtlich der Bildung von Haloidsalzen:



$$2HCl : 2Na = 2NaCl \; ; H^2$$
$$2HCl : Zn = ZnCl^2 \; ; H^2$$

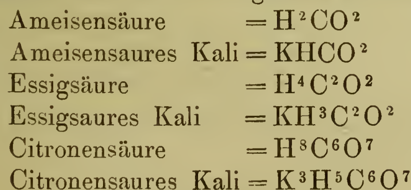
Dabei wird also der Wasserstoff der Säure frei. Indem dieser Wasserstoff auf einen Theil der Säure wirkt, können Reduktionsprodukte entstehen, wie NO^2, N^2O^3, NO, N^2O aus HNO^3; SO^2 aus H^2SO^4 u. s. w.

Wir sagten, bei der Bildung eines Salzes werde der Wasserstoff der Säure gegen das Metall der Basis ausgetauscht. Bei manchen Säuren ist aber nur ein Theil des Wasserstoffs in dieser Weise ersetzbar und die Salze enthalten daher Wasserstoff. So z. Z.:



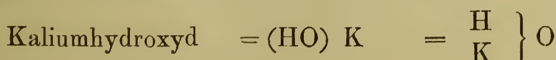
Phosphorige Säure $= H^3PO^3$
Phosphorigsaures Kali $= K^2HPO^3$
Unterphosphorige S. $= H^3PO^2$
Unterphosphorigs. Kali $= KH^2PO^2$

Ganz allgemein ist dies bei organischen Säuren der Fall.

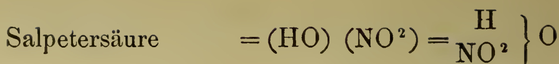


Ameisensäure $= H^2CO^2$
Ameisensaures Kali $= KHCO^2$
Essigsäure $= H^4C^2O^2$
Essigsaures Kali $= KH^3C^2O^2$
Citronensäure $= H^8C^6O^7$
Citronensaures Kali $= K^3H^5C^6O^7$

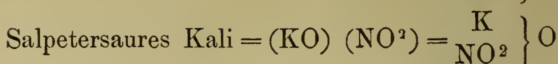
Diejenigen, welche in den Säuren und Basen präexistirende Atomgruppen (zusammengesetzte Radikale) voraussetzen, drücken dies auch in den Formeln der Salze aus. Z. B.:



Kaliumhydroxyd $= (HO)\ K = \left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} O$



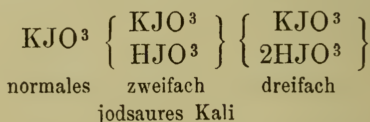
Salpetersäure $= (HO)\ (NO^2) = \left.\begin{matrix} H \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O$



Salpetersaures Kali $= (KO)\ (NO^2) = \left.\begin{matrix} K \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O$

Saure und basische Salze. — Die Wirkung einer Säure auf eine Basis beschränkt sich in vielen Fällen nicht auf das Verhältniss gleicher Aequivalente oder auf die Bildung normaler Salze. Bei Ueberschuss von Säure tritt mehr als ein Aeq. derselben in Wirksamkeit und es entsteht ein saures Salz. Bei Ueberschuss von Basis entsteht ein basisches Salz. Aus normalen Salzen entstehen saure Salze durch Zusatz einer anderen Säure, basische durch eine andere Basis. Selbst das Wasser zersetzt gewisse normale Salze in saure Salze und freie Basis oder in basische Salze und freie Säure.

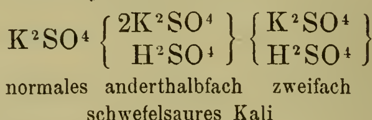
Ein saures Salz ist eine Verbindung von normalem Salz mit Säure in bestimmten Mol. Verhältnissen.



$KJO^3 \quad \left\{\begin{matrix} KJO^3 \\ HJO^3 \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} KJO^3 \\ 2HJO^3 \end{matrix}\right\}$

normales zweifach dreifach

jodsaures Kali

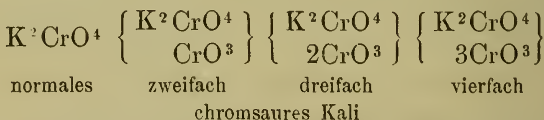


$K^2SO^4 \quad \left\{\begin{matrix} 2K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right\}$

normales anderthalbfach zweifach

schwefelsaures Kali

Es giebt auch wasserstofffreie saure Salze (Anhydrosalze), d. h. Verbindungen von normalem Salz mit Säureanhydrid.



$K^2CrO^4 \quad \left\{\begin{matrix} K^2CrO^4 \\ CrO^3 \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} K^2CrO^4 \\ 2CrO^3 \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} K^2CrO^4 \\ 3CrO^3 \end{matrix}\right\}$

normales zweifach dreifach vierfach

chromsaures Kali

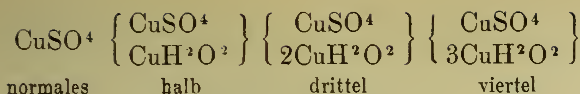
Saure Haloidsalze sind Verbindungen von Haloidsalz mit der betreffenden Säure.



$\left\{\begin{matrix} AgJ \\ HJ \end{matrix}\right\} \qquad \left\{\begin{matrix} KFl \\ HFl \end{matrix}\right\}$

Saures Jodsilber Saures Fluorkalium.

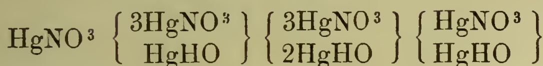
Ein basisches Salz ist eine Verbindung von normalem Salz mit Basis in bestimmten Mol. Verhältnissen.



$$CuSO^4 \quad \left\{\begin{matrix} CuSO^4 \\ CuH^2O^2 \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} CuSO^4 \\ 2CuH^2O^2 \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} CuSO^4 \\ 3CuH^2O^2 \end{matrix}\right\}$$

normales halb drittel viertel

schwefelsaures Kupferoxyd

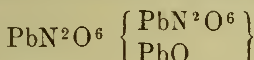


$$HgNO^3 \quad \left\{\begin{matrix} 3HgNO^3 \\ HgHO \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} 3HgNO^3 \\ 2HgHO \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} HgNO^3 \\ HgHO \end{matrix}\right\}$$

normales eindrittel fünfdrittel halb

salpetersaures Quecksilberoxydul

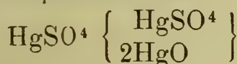
Es giebt auch wasserstofffreie basische Salze, d. h. Verbindungen von normalem Salz mit Basisanhydrid.



$$PbN^2O^6 \quad \left\{\begin{matrix} PbN^2O^6 \\ PbO \end{matrix}\right\}$$

normales halb

salpetersaures Blei



$$HgSO^4 \quad \left\{\begin{matrix} HgSO^4 \\ 2HgO \end{matrix}\right\}$$

normales drittel

schwefelsaures Quecksilberoxyd

Basische Haloidsalze bestehen aus Haloidsalz und Basis oder Basisanhydrid.



$$\left\{\begin{matrix} CuCl^2 \\ 3CuH^2O^2 \end{matrix}\right\} \qquad \left\{\begin{matrix} PbCl^2 \\ PbO \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} PbCl^2 \\ 2PbO \end{matrix}\right\}$$

viertel halb drittel

Kupferchlorid Chlorblei

W i r k u n g d e r S ä u r e n a u f d i e S a l z e. — Fast jede Säure (sehr schwache Säuren ausgenommen) zersetzt die Salze einer anderen Säure, und setzt die letztere in Freiheit.



$$2KNO^3 : H^2SO^4 = K^2SO^4 ; 2HNO^3$$

Diese Zersetzung ist eine theilweise oder vollständige, je nach der Natur der Körper und je nach den äusseren Umständen. Ist die freiwerdende Säure f l ü c h t i g e r als die zersetzende, wie im angeführten Beispiel, so wird nach hinreichendem Erhitzen die Zersetzung vollständig sein. Dasselbe ist der Fall, wenn sie u n l ö s l i c h ist.



$$CaWO^4 : 2HCl = CaCl^2 ; H^2WO^4$$

Wolframsaurer Kalk Wolframsäure

In allen anderen Fällen ist die Zersotzung nur eine theilweise, und in der gemeinsamen Lösung befinden sich zwei Salze und zwei Säuren.

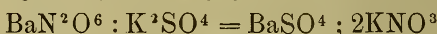
Wirkung der Basen auf die Salze. — Fast jede Basis (sehr schwache Basen ausgenommen) zersetzt die Salze anderer Basen und macht diese frei.



$$CuSO^4 : 2KHO = K^2SO^4 ; CuH^2O^2$$

Die Zersetzung ist eine vollständige, wenn die Basis unlöslich (wie in den meisten Fällen) oder wenn sie flüchtig ist und das Ganze erhitzt wird. Sonst aber erfolgt nur eine theilweise Zersetzung.

Wirkung von Salzen auf Salze. — Zwischen zwei Salzen kann nur dann eine Zersetzung erfolgen, wenn sie von verschiedenen Säuren und Basen abstammen. Es erfolgt dann ein Austausch (Wechselzersetzung) nach Aequivalenten, d. h. zwei normale Salze bilden wieder zwei normale Salze.



$$BaN^2O^6 : K^2SO^4 = BaSO^4 ; 2KNO^3$$

Die Zersetzung ist aber nur dann vollständig, wenn das eine Produkt unlöslich ist ($BaSO^4$ im vorliegenden Fall). Ebenso, wenn es flüchtig ist, und das Ganze erhitzt wird. In allen übrigen Fällen ist die Zersetzung eine theilweise, und die gemeinsame Lösung zweier Salze enthält deren vier.

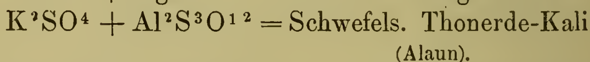
Zwei Salze derselben Säure verbinden sich zu einem Doppelsalz.



$2KCl + PtCl^4$ = Kalium-Platinchlorid.



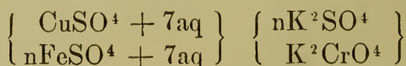
$K^2SO^4 + MgSO^4$ = Schwefels. Magnesia-Kali.



$K^2SO^4 + Al^2S^3O^{12}$ = Schwefels. Thonerde-Kali (Alaun).

Selten sind Doppelsalze zweier verschiedenen Säuren.

Wenn zwei (oder mehrere) Salze von analoger Zusammensetzung und gleicher Krystallform (isomorphe Salze) zusammen krystallisiren, so bilden sie isomorphe Mischungen, in denen das Mol. Verhältniss der einzelnen ein sehr verschiedenes sein kann.



$$\left\{\begin{matrix} CuSO^4 + 7aq \\ nFeSO^4 + 7aq \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} nK^2SO^4 \\ K^2CrO^4 \end{matrix}\right\}$$

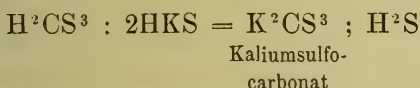
Sulfosäuren, Sulfobasen, Sulfosalze (Schwefelsalze). — Gewisse Elemente der Sauerstoffreihe, welche mit Wasserstoff und Sauerstoff Säuren bilden, bilden solche auch mit Wasserstoff und Schwefel. Diese Säuren heissen Sulfosäuren.

H^2CS^3 = Sulfokohlensäure (Sulfcarbonsäure). H^3AsS^4 = Sulfarsensäure.

Elemente dieser Art sind ausserdem: Antimon, Wismuth, Zinn, Molybdän, Wolfram, Vanadin. Allein nur sehr wenige Sulfosäuren lassen sich darstellen; meist kennt man nur ihre Anhydride, z. B. Sb^2S^3 und Sb^2S^5, SnS^2, MoS^3 u. s. w.

Sulfobasen sind Verbindungen, analog den Oxybasen, statt des Sauerstoffs Schwefel enthaltend. HKS = Kaliumhydrosulfür; H^2BaS^2 = Baryumhydrosulfür. Auch nur wenige sind bekannt; dagegen kennt man ihre Anhydride, d. h. die Schwefelverbindungen elektropositiver Elemente.

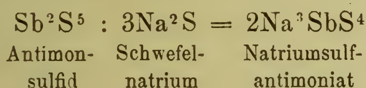
Sulfosalze (Schwefelsalze) entstehen aus der gegenseitigen Wirkung der Säuren und der Basen und entsprechen den Oxysalzen.



$$H^2CS^3 : 2HKS = K^2CS^3 ; H^2S$$

Kaliumsulfocarbonat

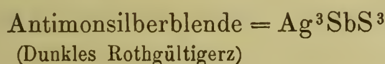
Viel häufiger jedoch bilden sie sich aus den Anhydriden:



$$Sb^2S^5 : 3Na^2S = 2Na^3SbS^4$$

Antimonsulfid — Schwefelnatrium — Natriumsulfantimoniat

Unter den Mineralien kommen Sulfosalze vor, welche sehr wichtige Erze sind; z. B.:



Antimonsilberblende = Ag^3SbS^3
(Dunkles Rothgültigerz)

Die Elemente und ihre wichtigsten Verbindungen.

Die S. 32 gegebene Anordnung der Elemente ist im Allgemeinen auch für chemische Lehrvorträge passend. Allein gewisse Elemente besitzen an und für sich und in ihren Verbindungen eine so hervorragende Wichtigkeit, dass man sie den übrigen voranstellen muss. Es sind dies der Wasserstoff und aus der Sauerstoffreihe der Sauerstoff selbst, das Chlor, der Schwefel und der Stickstoff, deren Kenntniss gleichsam die Grundlage für die übrigen Elemente bildet.

Von den Verbindungen des Kohlenstoffs sind, lediglich aus Gründen der Zweckmässigkeit, vorerst nur wenige aufgeführt, die Mehrzahl bilden den Inhalt des Abschnitts: Organische Verbindungen.

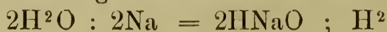
Wasserstoff.

$H = 1$ (V. G.)
Mol. $= H^2 = 2$

Im Wasser; in Säuren und Basen; in organischen Verbindungen.

Darstellung:

a) Durch Zersetzung des Wassers mittelst Natriums.



$$2H^2O : 2Na = 2HNaO \; ; \; H^2$$

Natriumhydroxyd

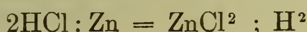
b) Durch Zersetzung des Wassers mittelst Eisen in der Glühhitze.



$$4H^2O : 3Fe = Fe^3O^4 ; 4H^2$$

Eisenoxydoxydul

c) Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure auf Zink oder Eisen.



$$2HCl : Zn = ZnCl^2 ; H^2$$

Chlorzink



$$H^2SO^4 : Zn = ZnSO^4 ; H^2$$

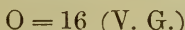
Schwefelsaures Zink

Farb- und geruchloses Gas, unter starkem Druck und bei sehr niedrigen Temperaturen flüssig werdend, in Wasser wenig löslich. V. G. = 0,0692 gegen atmosphärische Luft = 1 (also etwa $14\frac{1}{2}$ mal leichter als diese). 1 Liter = 1 Kubikdecimeter = 1000 Kubikcentimeter (Cc.) = 0,0896 Grm. (bei 0° und 760 Millim. Quecksilberdruck), d. h. 1 Grm. = 11 160 C.c. Leichtestes Gas, zur Füllung von Luftballons benutzt, in neuerer Zeit durch das billigere Steinkohlengas ersetzt.

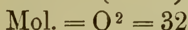
Brennbar; verbrennt mit nichtleuchtender Flamme, erzeugt jedoch hierbei eine hohe Temperatur.

Von Cavendish und Watt 1781 als Bestandtheil des Wassers erkannt.

Sauerstoff.



$$O = 16 \text{ (V. G.)}$$

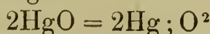


$$\text{Mol.} = O^2 = 32$$

Im Wasser ($\frac{8}{9}$ desselben oder nahe 89 pCt.); in der atm. Luft (23 pCt.), in den meisten Mineralien und organischen Verbindungen.

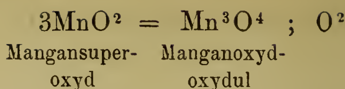
Darstellung:

1. Aus Metalloxyden. Die Oxyde der sogenannten edlen Metalle (Gold, Silber) und die des Quecksilbers zersetzen sich beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff, gewöhnlich benutzt man Quecksilberoxyd, HgO.



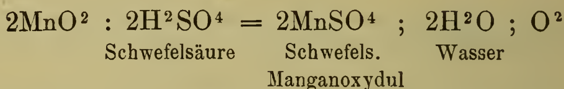
$$2HgO = 2Hg ; O^2$$

Gewisse sauerstoffreiche Metalloxyde zersetzen sich in der Hitze in Sauerstoff und sauerstoffärmere Oxyde. Am Besten dient Mangansuperoxyd (Braunstein).


$$3MnO^2 = Mn^3O^4 ; O^2$$

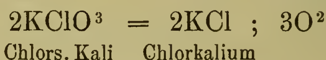
Da Mn = 55, so ist $MnO^2 = 87$; mithin liefern $3 \times 87 = 261$ Gewth. 32 Gewth. Sauerstoff ($12\frac{1}{4}$ pCt.) Man erhält $\frac{1}{3}$ des ganzen Sauerstoffgehaltes.

Erhitzt man Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, so gewinnt man die Hälfte, weil


$$2MnO^2 : 2H^2SO^4 = 2MnSO^4 ; 2H^2O ; O^2$$

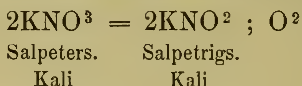
Da $MnO^2 = 87$, so liefern 87 Th. 16 Th. Sauerstoff = $18\frac{2}{5}$ pCt.

2. Aus Salzen, welche reich an Sauerstoff sind, und beim Erhitzen denselben ganz oder theilweise verlieren. Am Besten dient chlorsaures Kali.


$$2KClO^3 = 2KCl ; 3O^2$$

Da K = 39, Cl = 35,5, so ist $KClO^3 = 122{,}5$, und da $2 \times 122{,}5 = 245$ Th. = 3 Mol. = 96 Th. Sauerstoff, so erhält man nahe 40 pCt. vom Gewicht des Salzes. Diese Methode liefert unter allen das meiste und das reinste Gas.

Auch durch Erhitzen von salpetersaurem Kali (Kalisalpeter).


$$2KNO^3 = 2KNO^2 ; O^2$$

Hier wird nur $\frac{1}{3}$ erhalten.

Farb- und geruchloses Gas, unter starkem Druck und bei sehr niedriger T. flüssig. V. G. gegen Luft = 1,1056. 1 Liter = 1,4336 Grm.; 1 Grm. = 697,5 C.c. Im Wasser etwas löslich; 1 Vol. löst sich bei 0° in 25, bei 15° in 33 Vol. Wasser; der Absorptionscoëff. bei 15° ist 0,02989.

Der Akt der Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Körpern erfolgt häufig unter gleichzeitiger Wärme- und Lichtentwickelung und heisst dann Verbrennung; er ist eine Oxydation des brennbaren Körpers und das Produkt ist ein Oxyd. In der Luft wird die Verbrennung durch die Gegenwart des Stickstoffs gemildert, in reinem Sauerstoff erfolgt sie weit lebhafter und ist von höherer T. und stärkerer Lichtentwickelung

begleitet. Ein glimmendes Holzspahn entflammt sich, brennender Schwefel verbreitet ein starkes bläuliches Licht, Phosphor, Eisen u. s. w. verbrennen mit grossem Glanz. Die hierbei entstehenden Verbrennungsprodukte sind theils gasförmig, wie Kohlensäure aus Kohle, schweflige Säure aus Schwefel, theils fest, wie Phosphorsäure(anhydrid) aus Phosphor, Eisenoxydoxydul aus Eisen.

Die Temperatur einer Flamme von Weingeist, Steinöl, Leuchtgas u. s. w. wird sehr erhöht, wenn man sie, anstatt mit Luft, mit Sauerstoff speist.

Der Sauerstoff ist das zum Athmen allein taugliche Gas. Er verwandelt in der Lunge das venöse Blut in arterielles; der Athmungsprozess besteht in einer Oxydation gewisser Blutbestandtheile und ist der Träger der Körperwärme im lebenden Organismus.

Scheele und Priestley entdeckten 1774 fast gleichzeitig den Sauerstoff, und Lavoisier bewies, dass er die Ursache des Verbrennungsprozesses sei.

Ozon oder aktiver Sauerstoff ist eine allotropische Modification, welche entsteht, wenn elektrische Entladungen durch die Luft stattfinden, wenn Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt wird, wenn gewisse Körper, wie z. B. Phosphor, sich bei Gegegenwart von Wasser an der Luft oxydiren. Jedoch erleidet stets nur ein kleiner Bruchtheil des vorhandenen Sauerstoffs die Verwandlung in Ozon. Man kennt es also nicht im reinen Zustande.

In diesem Zustande hat der Sauerstoff einen starken eigenthümlichen Geruch und das Vermögen, fast alle Körper direkt und äusserst energisch zu oxydiren. Deshalb bleicht er Pflanzenfarben, verwandelt Silber in Superoxyd, zersetzt Jodkalium, zerstört riechende Fäulnissprodukte u. s. w. Sein V. G. scheint das anderthalbfache, also = 24 zu sein. Durch Erhitzen geht er in gewöhnlichen (inaktiven) Sauerstoff über.

Schönbein entdeckte 1840 das Ozon.

Verbindungen von Wasserstoff und Sauerstoff.

I. Wasser.

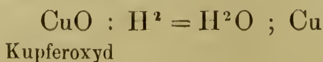

$H^2O = 18.$ Gas-V. G. $= 9.$

Entsteht durch Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff (oder Luft.)

Beide Gase verbinden sich nicht ohne weiteres, sondern erst durch Berührung mit einem heissen, glühenden oder brennenden Körper, durch den elektrischen Funken oder durch gewisse poröse Körper (Platinschwamm). Die Verbindung erfolgt dann sofort und mit heftiger Detonation, daher das Gemenge beider Gase Knallgas heisst. Lässt man durch eine Wasserstoffflamme Sauerstoff strömen (Knallgasgebläse), so entsteht eine ausserordentlich hohe T., welche die strengflüssigsten Körper, wie Platin, Kieselsäure, Thonerde zum Schmelzen bringt, andere, wie z. B. Kalk in das blendendste Glühen versetzt. Daher Anwendung beim Hydro-Oxygenmikroskop und als Signallicht (für Leuchtthürme) vorgeschlagen.

Die Verbindung beider Gase erfolgt genau in dem Verhältniss von 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff. Wird ein solches Gemenge in einem durch Quecksilber gesperrten, getheilten Rohr (Eudiometer) durch den elektrischen Funken verbrannt, so entsteht Wasserdampf, welcher sich bald zu flüssigem Wasser verdichtet und von den Gasen bleibt nichts übrig. Da 2 Vol. Wasserstoff = 2, und 1 Vol. Sauersoff = 16, so enthalten die 18 Th. Wasser beide Elemente in diesem Verhältniss, d. h. das Wasser besteht dem Gewichte nach aus $\frac{1}{9}$ Wasserstoff und $\frac{8}{9}$ Sauerstoff, oder 100 Th. Wasser enthalten nahezu 11 pCt. Wasserstoff und 89 pCt. Sauerstoff.

Am genauesten wird die Zusammensetzung des Wassers durch die Gewichtsanalyse gefunden. Man erhitzt eine gewogene Menge Kupferoxyd in einem passenden Apparat in Wasserstoff. Hierbei wird das Oxyd zu Kupfer reducirt und der Sauerstoff bildet Wasser.


$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} : H^2 = H^2O ; Cu$$

Man wägt das Kupfer und das in einem geeigneten Apparat verdichtete Wasser. Zieht man die Gewichtsdifferenz zwischen dem Kupferoxyd und dem Kupfer (den Sauerstoff) vom Gewicht des Wassers ab, so folgt daraus die Zusammensetzung des letzteren. Da 79,4 Kupferoxyd 63,4 Kupfer und 18 Wasser liefern, so sind in 18 Th. Wasser 16 Th. Sauerstoff enthalten.

Wenn sich 1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Wasserstoff verbindet, so entstehen 2 Vol. Wasserdampf. Dies lässt sich entweder dadurch beweisen, dass man das im Eudiometer verdichtete Wasser wieder in Dampf verwandelt, oder wenn man weiss, dass das V. G. des Wasserdampfs = 9 ist, durch einfache Rechnung, insofern 2 Vol. Wasserstoff = 2 und 1 Vol. Sauerstoff = 16 zu 18 Wasser sich vereinigen, welche = 2 × 9, d. h. das Gewicht von 2 Vol. Wasserdampf sind.

Bei der Verbindung beider Gase erfolgt also eine Verdichtung, und 1 Vol. Wasserdampf enthält 1 Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas. Das Mol. des Wassers aber = H^2O = 18 ist das Gewicht von 2 Vol. seines Dampfes.

Leitet man Wasserstoffgas in der Luft auf Platinschwamm, so wird dieser glühend und bewirkt das Entflammen des Gases durch den Sauerstoff der Luft. (Döbereiners Zündmaschine).

Das Wasser wird durch den elektrischen Strom zersetzt; der Wasserstoff tritt an der negativen, der Sauerstoff an der positiven Elektrode auf. Sammelt man beide Gase getrennt, so erhält man vom Sauerstoff etwas weniger als das halbe Wasserstoffvolum, theils wegen seiner grösseren Löslichkeit in Wasser, theils wegen den Bildung von Ozon.

Das Wasser geht bei einer bestimmten Temperatur, dem Nullpunkt oder Gefrierpunkt, in den festen Zustand über, wobei es sich ausdehnt, denn das Eis hat ein Vol. G. = 0,94. Bei + 4° hat es seine grösste Dichte. Wenn sich Eis von 0° in Wasser von 0° verwandelt, so wird soviel Wärme gebunden (latent), dass dadurch die gleiche Menge Wasser von 0—80° erhitzt werden könnte. Dieser Betrag (latente Schmelzwärme) wird beim Gefrieren frei. Wasser verdunstet, selbst als Eis, bei jeder T., allein die Dampfbildung erfolgt nur an der Oberfläche. Bei einer gewissen höheren T., dem Siedepunkt, den man als 100° bezeichnet, entwickeln sich die Dämpfe aus dem Innern der Wassermasse, das Wasser siedet. Der frei ent-

weichende Dampf hat gleichfalls die T. von 100°. Der Siedepunkt ist vom Luftdruck abhängig; ist der Druck geringer als der normale (760 *mm*), so siedet das Wasser bei niedrigerer T. So z. B. auf dem 4770 Meter hohen Montblanc schon bei 84°.

Wenn Wasser von 100° sich in Dampf von 100° verwandelt, so wird dabei so viel Wärme gebunden, dass eine gleiche Menge Wasser dadurch von 100° auf 536,5° erhitzt werden könnte. Diese latente Dampfwärme wird bei der Verdichtung des Dampfes wieder frei, und hierauf beruht das Dampfkochen.

Wasserdampf ist an sich nicht sichtbar; sein V. G. ist 9 (0,623 gegen Luft). Beim Abkühlen entsteht sichtbarer Dunst (Nebel, Wolken), mit Dampf erfüllte Blässchen flüssigen Wassers. 1 Vol. Wasser von 100° liefert 1700 Vol. Dampf von 100°.

Das in der Natur vorkommende Wasser, selbst das frei herabfallende Regenwasser, ist niemals ganz rein, es enthält mineralische und organische Stoffe aufgelöst oder suspendirt. In Quell- und Brunnenwässern findet man Kalk, Magnesia, Natron, gebunden an Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure. Gutes Trinkwasser darf nur wenig von diesen Salzen, es darf keine organischen Stoffe, muss aber etwas freie Kohlensäure enthalten. Kalkreiches Wasser nennt man hartes; es giebt mit Seifenlösung eine Abscheidung von Kalkseife. Manche Wasser sind durch grösseren Gehalt an einem Salze ausgezeichnet; so enthalten Salzsoolen Chlornatrium, Bitterwasser, schwefelsaure Magnesia. Kohlensäuerlinge enthalten viel freie Kohlensäure. Sogenannte Mineralwasser, welche medizinischen Zwecken dienen, enthalten häufig dieselben Stoffe wie alle übrigen, zuweilen daneben gewisse Körper, wie Eisen, Jod, Schwefelwasserstoff, allein es stehen darunter auch solche, welche äusserst arm an aufgelösten Stoffen sind.

Thermen sind Quellwasser, deren T. die mittlere T. der oberen Bodenschichten übersteigt, weil sie aus grösseren Tiefen stammen. Im Meerwasser herrschen gewisse Salze, und unter diesen wieder Chloride von Natrium und Magnesium, doch hat man Verbindungen fast aller Elemente in ihm gefunden, was sich dadurch erklärt, dass eigentlich kein Körper ganz unlös-

lich im Wasser ist, und alle Wasserläufe der Erdoberfläche schliesslich ins Meer gelangen.

Regenwasser enthält einen Theil der in der Luft schwebenden mineralischen und organischen Substanzen.

Jedes Wasser enthält Luft gelöst (s. atmosphärische Luft). Durch Erhitzen entweicht die Luft gleichwie freie Kohlensäure; war kohlensaurer Kalk durch letztere zuvor im Wasser gelöst, so scheidet sich derselbe beim Erhitzen (Kochen) als für sich unlöslich ab (Kesselstein).

Reines Wasser erhält man durch Destillation; das destillirte Wasser hat einen faden Geschmack.

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel für eine grosse Zahl natürlicher und künstlicher Verbindungen, insbesondere für viele Salze (S. 32 Lösung).

Das Wasser löst gasförmige Körper in grösserer oder geringerer Menge, je nach ihrer Natur (S. 34 Gasabsorption).

Das Wasser verbindet sich in bestimmten Verhältnissen mit sehr vielen Körpern, besonders Salzen (Krystallwasser). Solche Verbindungen heissen Hydrate. Durch Erhitzen verlieren sie das Wasser. Salze, welche viel Krystallwasser enthalten, verlieren oft einen Theil desselben schon an trockner Luft (sie verwittern).

Manche Körper haben eine so grosse Neigung Hydrate zu bilden, dass sie dasselbe aus der umgebenden Luft anziehen, und deshalb benutzt werden, um Gase zu trockenen, oder um Lösungen in einem geschlossenen Raum (Exsiccator) zu verdampfen. Schwefelsäure, Chlorcalcium, gebrannter Kalk u. s. w. dienen hierzu. Manche Salze zerfliessen in Folge einer solchen Wasseranziehung (Chlorcalcium, kohlensaures Kali).

Beim Lösen eines festen Körpers in Wasser sinkt die T., weil durch das Flüssigwerden des Körpers Wärme gebunden wird. Diese T.-Erniedrigung ist bei manchen Salzen sehr beträchtlich (Kältemischungen). Andererseits wird beim Lösen Wärme frei, wenn dabei ein Hydrat sich bildet, welches als solches sich löst. Körper, welche das Wasser zersetzen, entwickeln bei Berührnng mit ihm oft sehr viel Wärme (Anhydride von Säuren und Basen, gewisse Chloride u. s. w.).

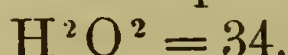
Wenn Verbindungen, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, durch Erhitzen zersetzt werden, so bildet sich Wasser

und wird frei. Säuren, Basen, phosphorsaure Salze, einige Silicate unter den Mineralien, viele organische Substanzen liefern unter ihren Zersetzungsprodukten Wasser.

Die chemische Natur des Wassers wurde 1781 von Cavendish und von Lavoisier erkannt. Nicholson und Carlyle zersetzten es 1800 durch den electrischen Strom, und Gay-Lussac entdeckte 1805 das einfache Volumverhältniss der Bestandtheile.

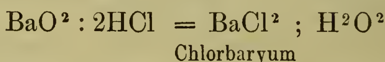
2. Wasserstoffdioxyd.

(Wasserstoffsuperoxyd).



$H^2O^2 = 34.$

Bildet sich durch Einwirkung von Baryumdioxyd auf kalte sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure.



$$BaO^2 : 2HCl = \underset{\text{Chlorbaryum}}{BaCl^2} \; ; \; H^2O^2$$

Entsteht auch aus den Superoxyden von Kalium oder Natrium und Wasser, in kleiner Menge bei der Elektrolyse des Wassers und gelegentlich der Ozonbildung mittelst Phosphor (S. 49). Die Reindarstellung ist umständlich.

Die wässrige Lösung lässt sich im leeren Raum bis zu einem V. G. von 1,45 concentriren. Wirkt stark oxydirend, bleicht, zerstört die Oberhaut, zersetzt sich, besonders in concentrirtem Zustande, leicht in Wasser und Sauerstoff (heisst deshalb oxydirtes Wasser), und erleidet diese Zersetzung durch Platin, Silber, Kohle u. s. w., ohne diese zu oxydiren.

Wasserstoffdioxyd wirkt aber auch reducirend. Es verwandelt Silberoxyd in Silber, Mangansuperoxyd (bei Gegenwart einer Säure) in Manganoxydul, die rothe Lösung von Chromsäure zuerst in eine blaue, dann in eine grüne von Chromoxyd.

Von Thénard entdeckt.

Chlor.



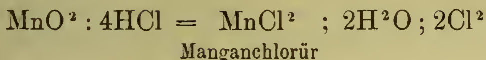
$Cl = 35,5$ (Gas-V. G.)



Mol. $= Cl^2 = 71.$

Kommt im Mineralreich in Form von Chloriden vor, unter denen das Chlornatrium (Steinsalz, Kochsalz) das häufigste und wichtigste ist.

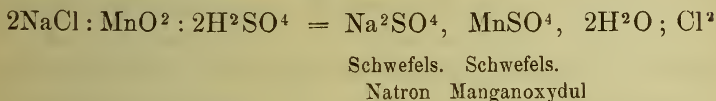
Darstellung. 1. Aus Mangansuperoxyd (Braunstein) und Chlorwasserstoffsäure.



$$MnO^2 : 4HCl = \underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl^2} \; ; 2H^2O ; 2Cl^2$$

Auf diese Art wird Chlor in Sodafabriken zum Zweck der Chlorkalkbereitung gewonnen.

2. Aus Chlornatrium (Kochsalz), Mangansuperoxyd und mässig verdünnter Schwefelsäure.

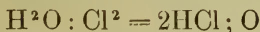


$$2NaCl : MnO^2 : 2H^2SO^4 = \underset{\text{Schwefels. Natron}}{Na^2SO^4}, \; \underset{\text{Schwefels. Manganoxydul}}{MnSO^4}, \; 2H^2O ; Cl^2$$

Hellgrüngelbes Gas von eigenthümlichem Geruch und heftiger Wirkung auf den Organismus. Fast 2,5 mal schwerer als Luft; 1 Liter = 3,1808 Grm. Wird bei 0° durch einen Druck von 6,5 Atm., bei – 35° unter gewöhnlichem Druck flüssig, und bildet eine gelbe Flüssigkeit, schwerer als Wasser.

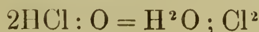
Chlor löst sich in Wasser, aber das Maximum der Löslichkeit liegt bei 8°. 1 Vol. Wasser von 10° löst 2,6 Vol. Chor, 1 Vol. von 20—25° nur 2 Vol. auf. Man sammelt es deshalb über warmem Wasser oder lässt es direkt in die Gefässe eintreten, aus denen es die Luft allmälig verdrängt.

Die wässrige Lösung (Chlorwasser) besitzt Farbe und Geruch des Gases und zersetzt sich am Licht, indem Chlorwasserstoff, eine Oxysäure des Chlors entstehen, und (unter Umständen) Sauerstoff frei wird. Leitet man Wasserdampf und Chlor durch erhitzte Röhren, so wird Sauerstoff entwickelt.



$$H^2O : Cl^2 = 2HCl ; O$$

Umgekehrt wird aber auch in höherer T. Chlorwasserstoff durch Sauerstoff (der Luft) zersetzt, so dass Chlor frei wird.



$$2HCl : O = H^2O ; Cl^2$$

Hierauf beruht Deacon's Methode der Chlorgewinnung in Fabriken.

Die Anomalie in der Löslichkeit des Chlors hat ihren Grund darin, dass bei T. unter 8° sich ein Chlorhydrat bildet, gelbe Krystalle, die bei gewöhnlicher T. nur in zugeschmolzenen

Glasröhren Bestand haben, und in denselben bei 30° sich in flüssiges Chlor und Chlorwasser zersetzen.

Gegen brennbare Körper verhält sich Chlor ähnlich dem Sauerstoff; sie verbrennen in ihm, d. h. sie verbinden sich mit ihm unter Entwickelung von Wärme und Licht. Dies findet bei manchen (Phosphor, Arsen, Antimon) schon bei gewöhnlicher T. statt.

Chlor zersetzt sehr viele organische Verbindungen; hierbei wirkt 1 Mol. Chlor so, dass 1 At. sich mit 1 At. Wasserstoff der Verbindung zu Chlorwasserstoff verbindet, und 1 At. an die Stelle des Wasserstoffatoms in die Verbindung eintritt. Organische Farbstoffe werden dabei gebleicht, daher die Anwendung des Chlors (in der Form von Chlorkalk) zum Bleichen von Leinen, Papier u. s. w. Es vernichtet den Geruch faulender Körper und zerstört Ansteckungsstoffe, die in der Luft enthalten sind, weshalb es auch eine wichtige Anwendung als Desinfectionsmittel findet.

Es wurde 1774 von Scheele entdeckt.

Chlorwasserstoff.

$$HCl = 36{,}5$$
$$V.\ G. = 18{,}25$$

Ein Gemenge von gleichen Vol. Chlor und Wasserstoff verbindet sich nicht im Dunkeln; im zerstreuten Tageslicht langsam, im direkten Sonnenlicht oder im Magnesiumlicht durch die chemisch wirksamen Strahlen plötzlich unter Detonation. Die Verbindung erfolgt ebenso durch einen brennenden Körper oder den elektrischen Funken.

Darstellung. Aus Chlornatrium und Schwefelsäure.



$$2NaCl : H^2SO^4 = Na^2SO^4 \ ; \ 2HCl$$

Schwefelsaures Natron

Farbloses Gas von stechendem Geruch, wird bei + 10° durch einen Druck von 40, bei 0° durch einen solchen von 26 und bei − 70° durch den von 2 Atm. flüssig. 1 Liter = 1,6352 Grm.

1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff bilden 2 Vol. Chlor-

wasserstoff; dies ergiebt sich durch direkte Beobachtung sowie daraus, dass

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ Vol. Wasserstoff} & = 1 \\ 1 \text{ Vol. Chlor} & = 35{,}5 \\ \hline & = 36{,}5 = 2 \times 18{,}25 \end{array}$$

Erhitzt man Kalium oder Natrium in dem Gase, so verbrennen diese Elemente zu Chlorkalium oder Chlornatrium, und es bleibt die Hälfte des Vol. an Wasserstoff zurück.

Auch durch den elektrischen Strom wird es in beide Bestandtheile zersetzt.

Chlorwasserstoffgas ist in Wasser sehr leicht löslich, muss deshalb über Quecksilber gesammelt werden. An feuchter Luft bildet es starke Nebel. Leitet man es in Wasser, so löst es sich unter Freiwerden von Wärme, weshalb für Abkühlung zu sorgen ist. 1 Vol. Wasser löst bei 0° etwa 500 Vol. (504 nach Roscoe, 525 nach Deicke), bei 18–20° etwa 450 Vol. des Gases. Diese Lösungen sind schwerer als Wasser, (V. G. etwa 1,2). Dabei vergrössert sich das Vol. des Wassers, und zwar bei 0° fast um die Hälfte. Die bei dieser T. gesättigte Lösung enthält 45 pCt. Chlorwasserstoff.

Solche mehr oder weniger gesättigte Lösungen bilden die vielfach benutzte Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, eine sehr saure nach dem Gase riechende Flüssigkeit, welche ätzend wirkt und im concentrirten Zustande an der Luft raucht.

Wird eine concentrirte (starke) Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so geht Chlorwasserstoffgas fort und es bleibt eine bei 110° siedende Säure, welche als solche sich verflüchtigt. Wird eine verdünnte Säure zum Sieden erhitzt, so geht Wasser fort und es bleibt gleichfalls eine bei 110° siedende Säure. Diese hat ein V. G. von 1,1 und enthält nahe 20 pCt. Chlorwasserstoff. Diese Verbindung besteht aber nur unter gewöhnlichem Druck; erhitzt man sie unter einem schwächeren oder stärkeren, so zerfällt sie, und es ergiebt sich, dass für jeden Druck eine bestimmte Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser existirt, welche nur unter diesem Druck sich ohne Zersetzung in Dampf verwandelt.

Chlorwasserstoff kommt in manchen vulkanischen Dämpfen vor.

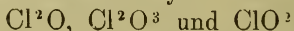
Die rohe Salzsäure ist ein Nebenprodukt der Sodafabrikation und durch Eisen etc. gelb gefärbt.

Chlorwasserstoffsäure dient vielfach für wissenschaftliche und technische Zwecke (Chlorbereitung, Auflösen von Zinn, von phosphorsaurem Kalk u. s. w.).

Oxyde und Oxysäuren des Chlors.

Am leichtesten und am festesten verbinden sich Körper, deren Eigenschaften einen entschiedenen Gegensatz bilden; so Wasserstoff und Sauerstoff oder Wasserstoff und Chlor. Dagegen ist es schwer, Verbindungen von Körpern zu erhalten, die in ihrem chemischen Verhalten einander ähnlich sind, und solche Verbindungen sind dann gewöhnlich sehr leicht zersetzbar. Chlor und Sauerstoff sind solche ähnliche Elemente; beide stehen (als Glieder der Sauerstoffreihe, als elektronegative) denen der Wasserstoffreihe (dem Wasserstoff und den sogenannten Metallen, als elektropositiven) gegenüber; deshalb verbinden sich Sauerstoff und Chlor nicht direkt, und die Verbindungen beider, die Oxyde des Chlors, gehören zu den unbeständigsten Verbindungen; sie zersetzen sich schon durch den Einfluss der Wärme unter sehr heftiger Detonation in ihre Bestandtheile.

Wir kennen drei solcher Oxyde des Chlors:



$$Cl^2O, \ Cl^2O^3 \ \text{und} \ ClO^2.$$

Die Verbindungen von Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor heissen Oxysäuren des Chlors.

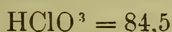
$HClO$ Unterchlorige Säure
$HClO^2$ Chlorige Säure
$HClO^3$ Chlorsäure
$HClO^4$ Ueberchlorsäure.

Auch sie sind leicht zersetzbar; man kennt sie überhaupt, die letzte ausgenommen, nur in wässriger Lösung, nicht aber an und für sich. Die Oxyde Cl^2O und Cl^2O^3 sind die Anhydride der beiden ersten, während die Anhydride der beiden letzten ganz unbekannt sind. Der Körper ClO^2 ,Chlordioxyd, ist ein sogenanntes Säureradikal. Wir haben mithin folgende Reihe

$HClO$	Unterchlorige Säure	Cl^2O	Unterchlorigsäureanhydrid
$HClO^2$	Chlorige Säure	Cl^2O^3	Chlorigsäureanhydrid
		ClO^2	Chlordioxyd

$HClO^3$ Chlorsäure — Cl^2O^5 Chlorsäureanhydrid
$HClO^4$ Ueberchlorsäure — Cl^2O^7 Ueberchlorsäureanhydrid.

Chlorsäure.



$$HClO^3 = 84,5$$

Bildet sich durch Einwirkung des Chlors auf die Lösung starker Basen (die Hydroxyde von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Silber). Leitet man Chlor in die Lösung von Kaliumhydroxyd (Aetzkali), so wird es absorbirt,



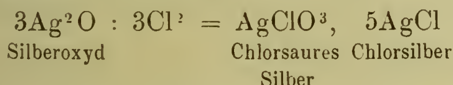
$$6HKO : 3Cl^2 = KClO^3 ; 5KCl ; 3H^2O$$

Kaliumhydroxyd — Chlorsaures Kali — Chlorkalium

Es entstehen also zwei Salze, von denen das chlorsaure Kali, weil schwerer löslich, nach dem Erkalten oder Abdampfen zuerst krystallisirt.

Anstatt des Kaliumhydroxyds lässt sich auch kohlensaures Kali K^2CO^3 anwenden. In diesem Fall entwickelt sich Kohlensäure (anhydrid), CO^2.

Leitet man Chlor durch ein Gemisch von Wasser und Silberoxyd, so ist der Erfolg ein ähnlicher.

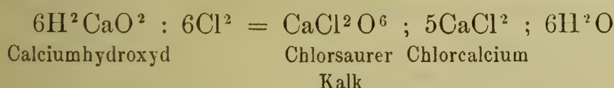


$$3Ag^2O : 3Cl^2 = AgClO^3, \quad 5AgCl$$

Silberoxyd — Chlorsaures Silber — Chlorsilber

Hier aber scheidet sich das unlösliche Chlorsilber ab, und das chlorsaure Silber bleibt in Lösung.

Leitet man Chlor in Calciumhydroxyd (Kalkmilch) so erhält man



$$6H^2CaO^2 : 6Cl^2 = CaCl^2O^6 ; 5CaCl^2 ; 6H^2O$$

Calciumhydroxyd — Chlorsaurer Kalk — Chlorcalcium

In diesem Fall lassen sich aber beide Salze nicht durch Krystallisation trennen, weil beide leicht löslich sind.

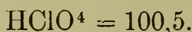
Diese Vorgänge sind wichtig, weil sie beim Brom und Jod sich wiederholen.

Verwandelt man chlorsaures Kali in chlorsauren Baryt und fügt zur Lösung desselben Schwefelsäure, so erhält man unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt eine Lösung von Chlor-

säure, welche sich im Vacuo über Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade concentriren lässt, dann aber, und ebenso beim Erwärmen oder am Licht in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff zerfällt.

Schon die verdünnte Lösung oxydirt organische Stoffe und bleicht Farbstoffe. Mit den Basen liefert sie chlorsaure Salze, $\overset{\prime}{R}ClO^3$ oder $\overset{\prime\prime}{R}Cl^2O^6$, welche sämmtlich löslich sind, beim Erhitzen Sauerstoff entwickeln, mit brennbaren Körpern heftig detoniren und von denen das Kalisalz (s. Kalisalze) zur Darstellung von Sauerstoff und von Zündwaaren etc. Anwendung findet.

Ueberchlorsäure.


$HClO^4 = 100,5.$

Chlorsaures Kali zersetzt sich beim Erhitzen in Chlorkalium und Sauerstoff (S. 48). Dies ist jedoch nur das Endresultat, denn zuvörderst erfährt es folgende Zersetzung:


$$2KClO^3 = KClO^4 \; ; \; KCl \; ; \; O^2$$

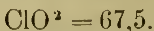
Ueberchlorsaures Kali

Unterbricht man das Erhitzen, sobald $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs entwichen ist, und behandelt den Rückstand mit Wasser, so löst sich das Chlorkalium, und das sehr schwer lösliche überchlorsaure Kali bleibt zurück.

Durch vorsichtige Destillation dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man Ueberchlorsäure als farblose Flüssigkeit, welche an der Luft dampft, mit Wasser sich erhitzt, jedoch nach einiger Zeit sich freiwillig unter Detonation zersetzt. Sie wirkt sehr lebhaft auf brennbare Körper. Schon bei ihrer Darstellung entsteht gleichzeitig ein festes Hydrat $HClO^4 + H^2O$ von ähnlichen Eigenschaften.

Die überchlorsauren Salze $\overset{\prime}{R}ClO^4$ und $\overset{\prime\prime}{R}Cl^2O^8$ sind löslich, am wenigsten das Kalisalz. Beim Erhitzen liefern sie Sauerstoff.

Chlordioxyd.

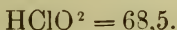

$ClO^2 = 67,5.$

Trägt man chlorsaures Kali in Schwefelsäure ein, so finden schwache Detonationen statt, unter Umständen tritt eine Feuer-

erscheinung ein, die Masse färbt sich braun und es entwickeln sich Dämpfe von chlorähnlichem Geruch. Unter vielen Vorsichtsmassregeln erhält man in einem geeigneten Apparat bei gelindem Erwärmen des Gemisches das Gas des Chlordioxyds.

Dunkelrothgelb, von eigenthümlichem, chlorähnlichem Geruch, V. G. 33,75, im Licht und beim Erhitzen unter heftiger Detonation in Chlor und Sauerstoff zerfallend, verdichtet sich in der Kälte zu einer rothgelben Flüssigkeit von ähnlichem Verhalten. Gas und Flüssigkeit lösen sich in Wasser; die Lösung bildet mit Basen ein Gemenge von chlorsauren und chlorigsauren Salzen.

Chlorige Säure.



$$HClO^2 = 68{,}5.$$

Erwärmt man ein Gemisch von chlorsaurem Kali und arseniger Säure (oder Rohrzucker, Weinsäure, Benzol etc.) mit Salpetersäure, so entwickelt sich ein dem Chlor ähnliches, jedoch intensiver gefärbtes Gas von chlorartigem Geruch, das Anhydrid der chlorigen Säure Cl^2O^3, welches bei $-18°$ eine braunrothe Flüssigkeit bildet. Beide zersetzen sich äusserst leicht unter heftiger Detonation.

Ihre gelbe Lösung in Wasser wirkt stark oxydirend, bleicht Farbstoffe und zersetzt sich am Licht und in der Wärme. Man nimmt an, dass sie die chlorige Säure enthalte; mit Basen bildet sie chlorigsaure Salze, deren Lösungen Bleichkraft besitzen.

Unterchlorige Säure.



$$HClO = 52{,}5.$$

Bei der Einwirkung des Chlors auf die Lösung einer starken Basis entsteht ein chlorsaures Salz und ein Chlormetall (S. 59). Ist die Lösung verdünnt, wird jede Erwärmung vermieden, so wirkt die Flüssigkeit bleichend. Hat die Bleichkraft ihr Maximum erreicht, so nimmt sie durch weiteres Zuleiten von Chlor ab und verschwindet zuletzt. Im ersten Fall ist ein unterchlorigsaures Salz entstanden.

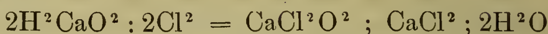


$$2HKO : Cl^2 = KClO \; ; \; KCl \; ; H^2O$$

Unterchlorigs.
Kali

Beide Salze lassen sich nicht trennen; sie bleiben in der Bleichflüssigkeit.

Eine ebensolche entsteht beim Einleiten von Chlor in Kalkmilch.

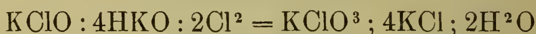


$$2H^2CaO^2 : 2Cl^2 = CaCl^2O^2 ; CaCl^2 ; 2H^2O$$

Unterchlorigs.
Kalk

Bei Anwendung von kohlensaurem Kali (Natron) oder kohlensaurem Kalk enthält die Bleichflüssigkeit freie unterchlorige Säure in Folge des Freiwerdens von Kohlensäure.

Dass die Bleichkraft der Flüssigkeit durch die weitere Einwirkung von Chlor verschwindet, beruht auf folgender Zersetzung:



$$KClO : 4HKO : 2Cl^2 = KClO^3 ; 4KCl ; 2H^2O$$

Es ist also zuletzt chlorsaures Salz vorhanden.

Die Bleichflüssigkeiten erleiden schon durch Erhitzen eine ähnliche Zersetzung.



$$3KClO = KClO^3 ; 2KCl$$

Leitet man über gelbes (amorphes) Quecksilberoxyd trockenes Chlor, so bildet sich ein röthlich gelbes Gas, das **Anhydrid der unterchlorigen Säure**, Cl^2O.



$$2HgO : 2Cl^2 = Hg^2Cl^2O ; Cl^2O$$

Quecksilber-
oxychlorid

Riecht ähnlich dem Chlorigsäureanhydrid, zerfällt am Licht und beim Erwärmen unter Detonation, bildet bei $-10°$ eine röthliche äusserst leicht detonirende Flüssigkeit und löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Diese Lösung von unterchloriger Säure (denn man nimmt an, dass sie HClO enthalte) wirkt stark bleichend. Vgl. Chlorkalk.

Die Säuren des Chlors zersetzen sich mit Chlorwasserstoffsäure, und dasselbe gilt von ihren Salzen. Hierbei wird Chlor frei. Die gemeinsame Lösung eines solchen Salzes und eines Chlorids entwickelt auf Zusatz irgend einer Säure ebenfalls Chlor.

Brom

$Br = 80$ (Gas-V. G.)

$Mol = Br^2 = 160$.

Bromverbindungen (Bromnatrium u. s. w.) begleiten in kleiner Menge die Chlorverbindungen in der Natur, finden sich daher im Meerwasser, in gewissen Salzseen (z. B. im todten Meere), in Salzsoolen.

Man gewinnt Brom aus der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen (in Stassfurth aus derjenigen der sogenannten Abraumsalze), indem man sie mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure destillirt. Das in ihnen enthaltene Bromnatrium liefert Brom, gleichwie Chlornatrium unter gleichen Umständen Chlor. Die Dämpfe von Brom werden durch Abkühlung verdichtet.

Flüssig, schwarz, in dünnen Schichten mit rother Farbe durchsichtig, von starkem, chlorähnlichem Geruch und gleicher heftiger Wirkung auf den Organismus. V. G. = 2,97. Erstarrt bei − 7,3° zu einer krystallinischen Masse. Verbreitet schon bei gewöhnlicher T. braunrothe Dämpfe, siedet bei 63° und löst sich bei 15° in 30 Th. Wasser. In Schwefelkohlenstoff und in Chloroform löst es sich leicht mit rother Farbe.

Dient theils für sich, theils in Form verschiedener Verbindungen in der Photographie, der Medizin und zur Darstellung von Anilinfarben.

Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckt.

Bromwasserstoff.

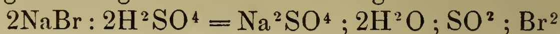
$HBr = 81$

V. G. = 40,5.

Brom und Wasserstoff verbinden sich unter Mitwirkung höherer T. Bromwasserstoffgas erhält man durch Zersetzung von Bromphosphor mittelst Wasser, wobei phosphorige und Phosphorsäure entstehen.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromkalium

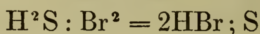
oder Bromnatrium entsteht zwar Bromwasserstoff, allein es werden gleichzeitig Brom und schweflige Säure frei.



$$2NaBr : 2H^2SO^4 = Na^2SO^4 ; 2H^2O ; SO^2 ; Br^2$$

Farbloses Gas, in allen Eigenschaften dem Chlorwasserstoffgas höchst ähnlich.

Eine wässrige Lösung erhält man, wenn man Brom mit Wasser übergiesst und Schwefelwasserstoff einleitet.



$$H^2S : Br^2 = 2HBr ; S$$

Bromwasserstoff und Brommetalle werden durch Chlor unter Abscheidung des Broms zersetzt.

Oxysäuren des Broms.

Bromsäure $HBrO^3$ bildet sich bei der Einwirkung des Broms auf Basen in gleicher Art wie Chlorsäure, der sie in vieler Beziehung gleicht.

Unterbromige Säure und Ueberbromsäure sind wenig bekannt.

Jod.

$J = 127$ (Gas-V. G.)
$Mol = J^2 = 254.$

Jodverbindungen (von Natrium u. s. w.) begleiten Chlor- und Bromverbindungen in der Natur, jedoch nur in äusserst kleiner Menge, sie finden sich daher im Meerwasser und in Salzsoolen.

Aus dem Meerwasser nehmen lebende Pflanzen und Thiere neben anderen Salzen auch Jodverbindungen auf. Der Tang (die Gattungen Fucus, Ulva, Laminaria), der Badeschwamm, das als Arzneimittel benutzte flüssige Fett des Kabliau (Gadus Morrhua), welches Leberthran heisst, enthalten Jod (letzteres 3—4 Zehntausendtheile).

Jod wird (in Schottland und Frankreich) aus Tang gewonnen. Die Tangkohle (Kelp, Varec) wird mit Wasser ausgelaugt; die Lauge liefert beim Abdampfen Sulfate, Chloride und Carbonate von Natrium und Kalium, und in der Mutterlauge ist ein Theil derselben nebst den Jodverbindungen enthalten. Diese Mutterlauge liefert bei der Destillation mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure Jod.

Eine geringere Menge wird aus den Mutterlaugen des rohen Natronsalpeters, welche jodsaures Natron enthalten, in Südamerika gewonnen.

Fest, in Rhombenoktaedern krystallisirend, schwarz, stark glänzend, V. G. 4,948, von ähnlichem Geruch wie Chlor und Brom, jedoch schwächer. Schmilzt bei 107°, siedet bei 180°. Jodgas besitzt eine ausgezeichnete violette Farbe, das Hauptkennzeichen des Jods.

Jod löst sich schwer in Wasser, leicht in Jodkaliumlösung, auch in Alkohol mit intensiv braunrother, in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform mit intensiv rother Farbe.

Jede Flüssigkeit, welche freies Jod enthält, wird durch Stärkekleister blau gefärbt; diese empfindliche Reaktion dient zum Nachweis von Jod sowohl wie von Stärke.

Jod und Jodverbindungen sind Arzneimittel und werden für photographische Zwecke und bei der Fabrikation gewisser Anilinfarben gebraucht

Courtois entdeckte das Jod 1811, und Gay-Lussac erforschte seine chemischen Eigenschaften.

Jodwasserstoff.

$HJ = 128$

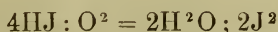
V. G. = 64.

Beide Elemente verbinden sich nicht direkt. Durch Erhitzen von Jodphosphor und Wasser erhält man Jodwasserstoffgas. Jodkalium oder -natrium erleidet durch Schwefelsäure dieselbe Zersetzung wie Bromkalium oder Bromnatrium.

Farbloses, dem Chlor- und Bromwasserstoff sehr ähnliches Gas.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemenge von Jod und Wasser gewinnt man eine wässrige Lösung (s. Bromwasserstoff.

Eine wässrige Jodwasserstoffsäure färbt sich an der Luft gelb oder braun, indem Jod frei wird, welches sich im Rest der Säure löst.



$$4HJ : O^2 = 2H^2O ; 2J^2$$

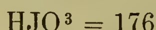
Jodwasserstoff wird durch Chlor zersetzt, es wird Jod frei,

welches an der Farbe seines Dampfes oder durch Stärkekleister zu erkennen ist.

Oxyde und Oxysäuren des Jods.

Ausser einer niederen Säure, die noch nicht genau bekannt ist, kennt man Jodsäure und Ueberjodsäure.

Jodsäure.



$$HJO^3 = 176$$

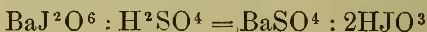
Bildet sich ähnlich der Chlor- und Bromsäure bei der Behandlung von Jod mit Basen, z. B. Kaliumhydroxyd.



$$6HKO : 3J^2 = KJO^3 \; ; \; 5KJ \; ; \; 3H^2O$$

Jodsaures Kali — Jodkalium

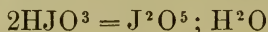
Das schwerlösliche jodsaure Kali trennt man durch Krystallisiren vom Jodkalium, löst es in heissem Wasser und zersetzt es durch ein Barytsalz. Es fällt unlöslicher jodsaurer Baryt BaJ^2O^6 nieder, welchen man mit mässig verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt wird Jodsäure frei.



$$BaJ^2O^6 : H^2SO^4 = BaSO^4 : 2HJO^3$$

Oder man erhitzt Jod mit Salpetersäure.

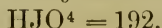
Aus concentrirten Lösungen krystallisirt die Jodsäure. Farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser, stark sauer, zerfällt bei T. über 100° in Wasser und Jodsäureanhydrid J^2O^5.



$$2HJO^3 = J^2O^5 ; H^2O$$

Fester weisser Körper, der bei stärkerem Erhitzen in violetten Joddampf und Sauerstoff zerfällt.

Ueberjodsäure.



$$HJO^4 = 192.$$

Diese Säure bildet sich, wenn Chlor in eine heisse Auflösung von jodsaurem Kali, welche mit Kaliumhydroxyd versetzt ist, geleitet wird.

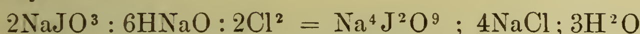


$$KJO^3 : 2HKO : Cl^2 = KJO^4 \;;\; 2KCl : H^2O$$

Ueberjods. Kali — Chlorkalium

Das sehr schwer lösliche überjodsaure Kali scheidet sich ab.

Gewöhnlich wendet man jodsaures Natron und Natriumhydroxyd an.



$$2NaJO^3 : 6HNaO : 2Cl^2 = Na^4J^2O^9 \;;\; 4NaCl ; 3H^2O$$

Halbüberjodsaures Natron

Das Natronsalz ist unlöslich.

Wird die Lösung von überjodsaurem Kali oder Natron (letztere in verdünnter Salpetersäure) mit einer Silberlösung versetzt, so schlägt sich basisch überjodsaures Silber, bald braunschwarz, bald gelb nieder. Aus der Auflösung des Silbersalzes in Salpetersäure krystallisirt rothes (normales) überjodsaures Silber $AgJO^4$, welches durch Wasser in ein basisches Salz und in freie Ueberjodsäure zerfällt.



$$4AgJO^4 : H^2O = HJO^4 \;;\; Ag^4J^2O^9$$

Halbüberjods. Silber

Durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält man Krystalle eines Hydrats $HJO^4 + 2H^2O$. Die Säure selbst und ihr Anhydrid J^2O^7 sind unbekannt.

Leicht löslich, bei 130° in Jodsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasser zerfallend.

Die Säure bildet mit den Basen zahlreiche theils lösliche, theils unlösliche Salze von verschiedenen Sättigungsstufen.

Bromsäure, Jodsäure und Ueberjodsäure und deren Salze werden von Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wobei Brom oder Jod frei werden.

Fluor.

$Fl = 19.$

Findet sich in Verbindung mit gewissen Metallen in einzelnen Mineralien, z. B. im Flussspath, welcher Fluorcalcium

$CaFl^2$ ist, im Kryolith, Fluoraluminiumnatrium $Na^6Al\ Fl^{12}$. Ausserdem im Topas, Glimmer u. s. w.

Es ist ~~noch~~ nicht gelungen, das Fluor aus seinen Verbindungen abzuscheiden. Auch kennt man keine Verbindungen von Fluor und Sauerstoff.

Fluorwasserstoff.



$HFl = 20.$

Durch Erhitzen von saurem Fluorkalium $HKFl^2$ in einer Platinretorte erhält man in einer ebensolchen durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage die flüssige Säure, welche an der Luft stark raucht, ein V. G. = 0,988 hat und schon bei 19,5° siedet.

Gewöhnlich stellt man eine mehr oder minder concentrirte wässrige Säure dar, indem man Flussspath (oder Kryolith) mit Schwefelsäure in einem Platin- oder Bleigefäss erhitzt, und die Dämpfe in eine Vorlage leitet, welche Wasser enthält.



$$CaFl^2 : H^2SO^4 = \underset{\text{Schwefels. Kalk}}{CaSO^4} \ ; \ 2HFl$$

Die Säure und ihre Dämpfe wirken im höchsten Grade ätzend und zerstörend auf die Haut und die Lungen, weshalb ihre Darstellung grosse Vorsicht erfordert.

Sie löst Kieselsäure auf; beim Abdampfen bleibt nichts zurück.



$$\underset{\text{Kieselsäure}}{SiO^2} : 4HFl = \underset{\text{Fluorsilicium}}{SiFl^4} \ ; \ 2H^2O$$

Fluorsilicium ist nämlich ein Gas.

Deshalb greift Fluorwasserstoffsäure alle Substanzen, welche Kieselsäure enthalten, wie Glas und Porzellan, an und dient zum Glasätzen und bei der Analyse solcher Körper.

Schwankhard in Nürnberg entdeckte die Glasätzung um 1670, Scheele lehrte 1771 die Darstellung der Säure.

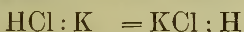
Allgemeine Betrachtungen über die vorhergehenden Elemente.

Der Wasserstoff als brennbares (elektropositives) Element tritt den übrigen gegenüber, welche als Verbrenner (elektronegative Elemente) bezeichnet werden können. Deshalb verbindet er sich mit letzteren, während diese unter sich nur sehr lose Verbindungen eingehen.

Indem wir hier das Chlor als Repräsentanten der Gruppe Chlor, Brom, Jod, Fluor (Salzbildner) wählen, und das von ihm Gesagte auch für die übrigen gilt, bemerken wir zunächst, dass die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Chlor eine Säure, die mit dem Sauerstoff ein neutraler Körper ist.

1 At. Chlor bindet 1 At. Wasserstoff, aber 1 At. Sauerstoff bindet 2 At. Wasserstoff.

Wird Chlorwasserstoff durch Kalium oder Silber zersetzt, so tritt 1 At. des letzteren an die Stelle von 1 At. Wasserstoff.



$$HCl : K = KCl ; H$$



$$HCl : Ag = AgCl ; H^{*})$$

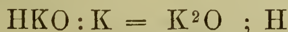
Der ganze Wasserstoffgehalt wird abgeschieden. Das Mol. Chlorwasserstoff enthält nur ein At. Wasserstoff.

Wird Wasser durch Kalium (Natrium) zersetzt, so haben wir



$$H^2O : K = HKO ; H$$

Wird das Kaliumhydroxyd mit Kalium behandelt, so ist der Vorgang



$$HKO : K = \underset{\text{Kaliumoxyd}}{K^2O} ; H$$

Der Wasserstoff wird zunächst nur zur Hälfte abgeschieden. Das Mol. Wasser enthält zwei At. Wasserstoff.

Während das Chloratom, gleich dem Wasserstoffatom nur 1 At. eines Elements, z. B. Kalium, bindet, d. h. einwerthig ist, vermag das Sauerstoffatom 2 At. Wasserstoff oder 2 At. Kalium zu binden, d. h. es ist zweiwerthig.

Chlor, Brom, Jod, Fluor heissen Salzbildner, weil sie mit Elementen der Wasserstoffreihe (Metallen) Salze bilden, welche man Haloidsalze nennt, und unter denen das Chlornatrium als allgemeinstes gelten kann.

---

*) Richtiger ist die Verdoppelung der Symbole, weil ja H^2 (1 Mol.) frei wird.

Die Verbindungen des Sauerstoffs (Oxyde im Allgemeinen) sind ebenso zahlreich wie die des Chlors (Chloride). Der chemische Charakter aller dieser Verbindungen wird erst vollkommen deutlich, wenn man eine grössere Zahl von ihnen kennt. Deshalb mögen hier vorläufig einige Andeutungen genügen.

Sauerstoffverbindungen. — Mit den Elementen der Wasserstoffreihe bildet der Sauerstoff Oxyde, welche Basisanhydride sind, und die durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Basen übergehen.

Mit den einwerthigen Elementen bildet er die Oxyde R^2O, wie z. B. K^2O (Kali), Na^2O (Natron), Ag^2O (Silberoxyd). Mit den zweiwerthigen bildet er die Oxyde RO, z. B. BaO (Baryt), CaO (Kalk), CuO (Kupferoxyd), ZnO (Zinkoxyd), PbO (Bleioxyd), FeO (Eisenoxydul).

Alle solche Oxyde heissen Monoxyde.

Mit zwei sechswerthigen At. (die man $\overset{VI}{R}$ schreibt) bildet er Oxyde von der Form RO^3, wie z. B. AlO^3 Thonerde, FeO^3 Eisenoxyd. Auch sie sind Basisanhydride und heissen Sesquioxyde.

Die aus Monoxyden entstehenden Basen sind theils monohydrische $H\overset{\prime}{R}O$ theils dihydrische $H^2\overset{\prime\prime}{R}O^2$. Zu jenen gehört z. B. HKO Kaliumhydroxyd, zu diesen H^2CaO^2 Calciumhydroxyd.

Wenig zahlreich sind die sauerstoffärmeren (niederen) und die sauerstoffreicheren (höheren) Oxyde dieser Elemente. Jene heissen oft Suboxyde (Ag^4O, Cu^4O, Pb^2O); diese heissen Superoxyde (Na^2O^2, MnO^2, PbO^2); ja manche dieser letzteren sind Säureanhydride, wie z. B. MnO^3, Mn^2O^7.

Mit vielen Elementen der Sauerstoffreihe bildet der Sauerstoff Säureanhydride, welche durch Aufnahme der Elemente des Wassers zu Säuren werden. Z. B.

Anhydrid	Säure
Cl^2O^5	$HClO^3$ Chlorsäure
N^2O^5	HNO^3 Salpetersäure
SO^3	H^2SO^4 Schwefelsäure
CrO^3	H^2CrO^4 Chromsäure
CO^2	H^2CO^3 Kohlensäure
P^2O^5	H^3PO^4 Phosphorsäure

Auch hier kommen niedere Oxyde vor, welche oft sogenannte Säureradikale sind, wie z. B. ClO_2, NO, NO_2, VO. Andererseits verhalten sich manche Oxyde dieser Elemente wie Basisanhydride, z. B. Bi_2O_3, SnO, CrO, $ꞒrO_3$, UO_2 u. s. w.

Die Verbindungen des Chlors (Broms, Jods) mit den Elementen der Wasserstoffreihe, sind grösstentheils Haloidsalze, $\dot{R}Cl$ oder $\overset{''}{R}Cl_2$ oder $\overset{VI}{R}Cl_6$ oder $\overset{IV}{R}Cl_4$. Mit den Elementen der Sauerstoffreihe bildet das Chlor flüchtige und meist flüssige Verbindungen, welche von Wasser zersetzt werden, und sich um so mehr von den Salzen unterscheiden, je elektronegativer das Element ist. Dies gilt z. B. von SCl, PCl_3, PCl_5, BCl_3, $SiCl_4$, $SnCl_4$, während $BiCl_3$, $SnCl_2$, $ꞒrCl_6$ sich wie Salze verhalten.

Aehnlich verhalten sich die Fluorverbindungen.

Der Wasserstoff verbindet sich nur mit Elementen der Sauerstoffreihe. Abgesehen vom Wasser sind seine Verbindungen mit den Salzbildnern starke, mit Schwefel, Selen, Tellur schwache Säuren. Die Verbindung mit Stickstoff wird durch die Gegenwart von Wasser eine Basis; die Verbindungen mit Phosphor, Arsen, Antimon, Kohlenstoff, Silicium besitzen weder saure noch basische Eigenschaften, und von Bor, Wismuth und den übrigen Elementen dieser Reihe sind keine Wasserstoffverbindungen bekannt.

Schwefel.

$S = 32$ (Gas-V. G.)

Mol. $= S_2 = 64$.

Der Schwefel findet sich im freien Zustande in jüngeren geschichteten Gesteinen (Sicilien u. s. w.), als Absatz schwefelwasserstoffhaltiger Dämpfe und Wässer (Solfataren, Schwefelquellen). Weit verbreitet sind Schwefelmetalle, insbesondere die von Eisen, Blei, Zink und Kupfer; endlich kommt er in den schwefelsauren Salzen vor, unter denen der schwefelsaure Kalk, wasserfrei als Anhydrit, wasserhaltig als Gips, die häufigsten sind.

Der bergmännisch gewonnene Schwefel wird durch Ausschmelzen vom beigemengten Gestein getrennt, und durch Um-

schmelzen oder Destillation gereinigt und in hölzerne Formen gegossen (Stangenschwefel).

Fest, gelb, spröde, Nichtleiter der Elektricität, schmilzt bei 113—115° und erstarrt bei 111°. Löst sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, flüssigen Kohlenwasserstoffen u. s. w.

Der Schwefel hat einen krystallisirten und einen amorphen Zustand. Der natürliche Schwefel und der aus Lösungen krystallisirte bildet zweigliedrige Krystalle (Rhombenoktaeder u. s. w.), ist und bleibt durchsichtig, hat ein V. G. von 2,07. Die durch Erstarren geschmolzenen Schwefels entstehenden Krystalle sind zwei- und eingliedrig, haben ein V. G. von 1,97, werden aber nach kurzer Zeit, schneller durch Reiben, undurchsichtig. Der Schwefel ist also dimorph, doch hat man beide Formen auch aus Lösungen sowie nach dem Schmelzen erhalten.

Geschmolzener Schwefel ist dünnflüssig und leichter als fester; zwischen 150 und 250° wird er dickflüssig und bleibt nach raschem Abkühlen weich, bräunlich, hat ein V. G. von 1,93 und löst sich nicht in den zuvorgenannten Lösungsmitteln. Es ist amorpher Schwefel, der jedoch mit der Zeit in den krystallisirten Zustand zurückkehrt.

Bei 450° siedet der Schwefel und bildet ein dunkelrothes Gas. Verdichtet sich dasselbe in Räumen, deren T. unter 111° ist, so erscheint fester Schwefel in sehr feiner Zertheilung (Schwefelblumen).

Das V. G. des Gases ist = 32, jedoch erst bei T. über 800°, während es bei 500° = 96 ist.

Der Schwefel verbrennt an der Luft oder in Sauerstoff mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid von bekanntem stechendem Geruch.

Hauptanwendungen: zur Fabrikation des Schiesspulvers und der Schwefelsäure und zum Bleichen der Wolle, Korb- und Strohwaaren.

Schwefelwasserstoff.



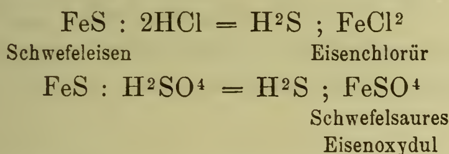
$H^2S = 34.$

Gas-V. G. = 17.

Kommt an Orten, an denen früher eine vulkanische Thätig keit herrschte (Solfataren) in Begleitung von heissen Wasser-

dämpfen aus der Tiefe, findet sich auch in heissen Quellwässern, Schwefelquellen (z. B. Aachen, Baden). Entsteht bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Verbindungen, z. B. der Eiweissstoffe.

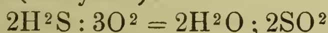
Wird dargestellt durch Einwirkung einer Säure, Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, auf Schwefeleisen.



$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} : 2HCl = H^2S ; \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl^2}$$

$$FeS : H^2SO^4 = H^2S ; \underset{\text{Schwefelsaures Eisenoxydul}}{FeSO^4}$$

Farbloses Gas von intensivem Geruch (gleich dem der faulenden Eier) und sehr schädlicher Wirkung auf den Organismus. Wird bei 0° unter einem Druck von 11 Atm. flüssig, siedet in dieser Form bei – 62° und erstarrt bei – 85°. Es verbrennt mit blauer Flamme, unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure (Anhydrid).



$$2H^2S : 3O^2 = 2H^2O ; 2SO^2$$

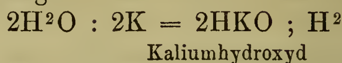
1 Vol. Gas erfordert also $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas zur Verbrennung. Ein solches Gasgemenge, durch einen brennenden Körper oder den elektrischen Funken entzündet, ist ein heftig detonirendes Knallgas.

Erhitzt man Zinn oder Blei in einem bestimmten Vol. des Gases, so entstehen Schwefelzinn oder Schwefelblei und es bleibt dasselbe Vol. an Wasserstoffgas übrig. Also enthält 1 Vol. Schwefelwasserstoff = 17 1 Vol. Wasserstoff = 1, welches mithin verbunden war mit $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefelgas = 16, und sind diese $1\frac{1}{2}$ Vol. zu 1 Vol. verdichtet. Aehnlich wie beim Wasser bilden also 1 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Wasserstoffgas 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas.

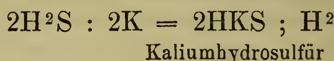
1 Vol. Wasser löst bei 0° 4,37 Vol., bei 20° nur 2,9 Vol. auf, daher man es über warmem Wasser zu sammeln pflegt. Die wässrige Lösung, Schwefelwasserstoffwasser, reagirt sauer und zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung des Schwefels.

Schwefelwasserstoff findet eine wichtige Anwendung in der analytischen Chemie zur Entdeckung und Abscheidung derjenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen unlöslich sind, die daher aus ihren Lösungen mit schwarzer, gelber, rother oder weisser Farbe gefällt werden.

Schwefelwasserstoff und Wasser sind analog zusammengesetzte Körper. Auch gegen Kalium oder Natrium verhalten sich beide gleichartig.



$$2H^2O : 2K = 2HKO ; H^2$$
Kaliumhydroxyd



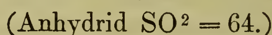
$$2H^2S : 2K = 2HKS ; H^2$$
Kaliumhydrosulfür

Die Verbindungen HKO und HKS sind starke Basen, jene ist eine Oxybasis, diese eine Sulfobasis.

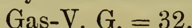
Oxyde und Säuren des Schwefels.

Gegen Wasserstoff und Metalle verhält sich der Schwefel wie ein elektronegatives, gegen Sauerstoff wie ein elektropositives Element. Mit dem letzteren bildet er zwei Oxyde.

Schweflige Säure.

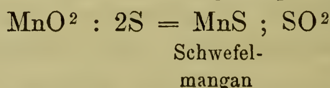


(Anhydrid $SO^2 = 64$.)



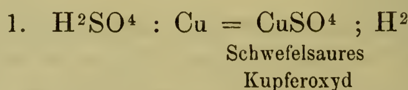
Gas-V. G. = 32.

Entsteht durch Verbrennen von Schwefel, durch Erhitzen von Schwefelmetallen bei Luftzutritt (Rösten), durch Erhitzen von Metalloxyden (am besten Mangansuperoxyd) mit Schwefel.



$$MnO^2 : 2S = MnS ; SO^2$$
Schwefel-mangan

Wird durch Erhitzen von Kupfer (auch Quecksilber oder Silber) mit Schwefelsäure erhalten. Hierbei finden zwei Vorgänge statt:



1. $H^2SO^4 : Cu = CuSO^4 ; H^2$
Schwefelsaures Kupferoxyd



2. $H^2SO^4 : H^2 = 2H^2O ; SO^2$

Durch eine noch weitergehende reducirende Wirkung des Wasserstoffs wird selbst Schwefel frei, welcher sich mit Kupfer verbindet.

Farbloses Gas von stechendem Geruch, von gleicher Dichte wie Schwefelgas selbst in hoher T. Wird 1 Vol. Sauerstoff,

indem man Schwefel in ihm verbrennt, in schweflige S. verwandelt, so ändert sich das Vol. nicht; 1 Vol. enthält also 1 Vol. Sauerstoff, und da 1 Vol. = 32, 1 Vol. Sauerstoff = 16 ist, so ist darin $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefelgas enthalten, d. h. 1 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Sauererstoff verbinden sich zu 2 Vol. Schwefligsäuregas.

Brennende Körper erlöschen in ihm.

Es wird bei 15 bis 20° unter dem Druck von 3 Atm., bei – 10° unter dem einfachen Druck flüssig und bei – 76° fest.

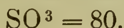
Die flüssige Säure siedet schon unter 0° und erzeugt durch ihre Verdunstung sehr hohe Kältegrade.

Das Gas ist in Wasser löslich; 1 Vol. Wasser löst bei bei 0° 80 Vol., bei 20° nur etwa 40 Vol. Aus einer gesättigten Lösung krystallisirt bei 0° ein bei 3,4° schmelzendes Hydrat.

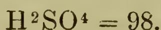
Wird die wässrige Lösung, welche sauer reagirt, mit einer Basis gesättigt, so entsteht ein schwefligsaures Salz, z. B. schwefligsaures Kali K^2SO^3; man setzt daher die Existenz einer schwefligen Säure H^2SO^3 voraus, deren Anhydrid SO^2 ist, welche sich indess nicht darstellen lässt.

Die schweflige S. wirkt bei Gegenwart von Wasser reducirend, reducirt Quecksilberchlorid zu Chlorür, entfärbt die rothe Lösung des übermangansauren Kalis und bleicht gewisse Farbstoffe, z. B. die rothe Farbe der Rosen, die gelbe der Seide, Wolle, der Stroh- und Korbwaaren. Durch Säuren oder schon mit der Zeit kehrt die ursprüngliche Farbe wieder. Das Schwefeln der Weinfässer bezweckt, durch Verbrennen von Schwefel in ihnen den atmosphärischen Sauerstoff zu entfernen, welcher den Alkohol des Weins in Essigsäure verwandeln würde.

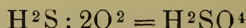
Schwefelsäureanhydrid.


$SO^3 = 80.$

Schwefelsäure.

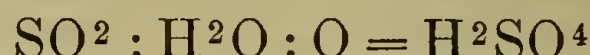

$H^2SO^4 = 98.$

Schwefelsäure findet sich in geringer Menge an Orten, wo Schwefelwasserstoff und heisse Wasserdämpfe an die Luft gelangen. Sind basische Oxyde in der Nähe, so entstehen schwefelsaure Salze.



$$H^2S : 2O^2 = H^2SO^4$$

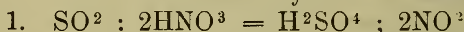
Schweflige Säure verwandelt sich bei Gegenwart von Wasser schon durch den Sauerstoff der Luft in Schwefelsäure.



$$SO^2 : H^2O : O = H^2SO^4$$

Die Schwefelsäure wird in Fabriken in grosser Menge dargestellt. Hierbei dienen zur Oxydation der schwefligen Säure die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs oder die entsprechenden Säuren, nämlich Salpetrige Säure (das Anhydrid) N^2O^3, Stickstoffdioxyd NO^2 und Salpetersäure HNO^3.

Bei Anwendung von Salpetersäure wird diese je nach Umständen zu einem niederen Oxyd des Stickstoffs.



1. $SO^2 : 2HNO^3 = H^2SO^4 ; 2NO^2$
   Stickstoffdioxyd

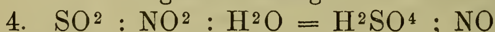


2. $2SO^2 : 2HNO^3 : H^2O = 2H^2SO^4 ; 2N^2O^3$
   Salpetrige S.



3. $3SO^2 : 2HNO^3 : 2H^2O = 3H^2SO^4 ; 2NO$
   Stickstoffoxyd

Das Stickstoffdioxyd und die salpetrige Säure verwandeln ihrerseits neue Mengen schwefliger S. in Schwefelsäure.

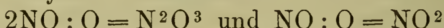


4. $SO^2 : NO^2 : H^2O = H^2SO^4 ; NO$



5. $SO^2 : N^2O^3 : H^2O = H^2SO^4 ; 2NO$

Das so entstehende Stickstoffoxyd wird aber durch den Sauerstoff der in den Apparaten enthaltenen Luft wieder in jene höheren Oxyde verwandelt.



$$2NO : O = N^2O^3 \text{ und } NO : O = NO^2$$

und diese führen den Prozess der Schwefelsäurebildung fort, so dass, wenn kein Verlust an Stickstoffverbindungen einträte, die Salpetersäure eine unbegrenzte Menge Schwefelsäure erzeugen könnte.

Die schweflige S. stellt man entweder durch Verbrennen von Schwefel oder durch Erhitzen von natürlichen oder bei Hüttenprozessen erhaltenen Schwefelmetallen (Kiesen, Steinen) von Eisen, Zink, Blei, Kupfer bei Luftzutritt in besonderen Oefen dar. Das Gasgemenge strömt durch Kanäle und Röhren in ein System grosser aus Bleiplatten construirter Räume (Bleikammern), in die Salpetersäure eingeführt wird, während zugleich Wasserdampf in dieselben eintritt. Durch besondere Condensationsapparate verhindert man das Entweichen saurer Dämpfe aus der letzten Kammer.

Die auf dem Boden der Bleikammern angesammelte verdünnte Säure enthält stets etwas Salpetersäure; sie wird in der ersten Kammer durch die ihr entgegenströmende schweflige S. von jener befreit (denitrirt), dann in Bleipfannen durch Erhitzen bis zu einem gewissen Grade, endlich in Glas- oder Platingefässen vollständig concentrirt.

Schwefelsäure ist eine farblose dickflüssige (ölige) Flüssigkeit von V. G. 1,84, welche (wenn sie frei von Anhydrid und von Wasser ist) bei 0° erstarrt. Bei 10,5° schmilzt sie, kann aber auch weit unter dieser T. erkalten, ohne zu erstarren. Sie siedet bei 338° und bildet weisse Dämpfe. Sie ist in hohem Grade ätzend, zersetzt viele organische Verbindungen und wirkt ätzend und zerstörend auf alle Theile des Organismus.

Der Dampf der Säure hat ein V. G. von 24,5; 1 Mol. Säure bildet also 4 Vol. Dampf, allein derselbe ist ein Gemenge von 2 Vol. des Dampfs vom Anhydrid (SO^3) und von 2 Vol. Wasserdampf, welche sich beim Abkühlen wieder zu Schwefelsäure vereinigen. Die Schwefelsäure besteht also in Gasform nicht.

Sie zieht Wasser begierig an; beim Verdünnen mit Wasser wird viel Wärme frei und es tritt eine Volumverminderung ein. Die Ursache liegt in der Bildung bestimmter Hydrate. Setzt man zu 100 Th. der Säure $18\frac{2}{3}$ Th. Wasser, so entsteht ein Hydrat mit 1 Mol. Wasser, $H^2SO^4 + aq$*), vom V. G. 1,78, welches bei 7,5° krystallisirt. Bei der doppelten Menge Wasser ist die Volumverminderung am grössten, allein das Hydrat $H^2SO^4 + 2aq$ wird nicht fest.

Das V. G. der Säure nimmt ab in dem Masse, als sie verdünnt ist. Beim Erhitzen verdünnter Säure geht Wasser fort, der Siedepunkt steigt, bis derselbe 338° erreicht, wobei die Säure als solche destillirt.

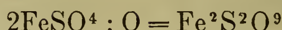
Wird Schwefelsäure mit Schwefel, Kohle oder Metallen erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure (s. diese).

Durch Verwittern oder Rösten von Schwefeleisen (Eisenkies) bildet sich schwefelsaures Eisenoxydul $FeSO^4$ (Eisen-

---

*) aq statt H^2O, um anzudeuten, dass das Wasser als solches vorhanden sei.

vitriol). Erhitzt man diesen gelinde bei Luftzutritt, so verwandelt er sich in ein basisch schwefelsaures Eisenoxyd.



$$2FeSO^4 : O = Fe^2S^2O^9$$

Wird dieses Salz in thönernen Retorten geglüht, so zersetzt es sich, und liefert Schwefelsäureanhydrid als Destillationsprodukt, während Eisenoxyd zurückbleibt.



$$Fe^2S^2O^9 = Fe^2O^3 ; 2SO^3$$

Dieser Prozess wird noch hier und da (z. B. bei Eger in Böhmen) im Grossen ausgeführt; das Destillat ist jedoch, da das Salz niemals ganz wasserfrei ist und da man Vorlagen anwendet, welche Schwefelsäure enthalten, nicht das Anhydrid selbst, sondern eine Lösung desselben in Schwefelsäure. Es heisst rauchende Schwefelsäure oder Vitriolöl (Oleum vitrioli) und wurde früher in grösserer Menge dargestellt, bevor die von England ausgegangene Fabrikation der Schwefelsäure Eingang gefunden hatte. Als Vitriolöl (Oleum) wird im gemeinen Leben die Schwefelsäure überhaupt bezeichnet.

Die rauchende Schwefelsäure ist meist bräunlich gefärbt, raucht schwach an der Luft, hat ein V. G. bis 1,9 und setzt bei 0° Krystalle eine Verbindung $H^2SO^4 + SO^3$ ab.

Schwefelsäureanhydrid SO^3 bildet sich, wenn Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet werden, ferner beim Rösten von Schwefelmetallen. Man stellt es dar durch gelindes Erhitzen rauchender Schwefelsäure in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage, oder durch Glühen von saurem schwefelsaurem Natron.

Man erhält seidenglänzende weisse Krystalle. Unterwirft man diese bei Luftausschluss einer wiederholten Destillation, so gewinnt man das Anhydrid rein als eine Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt; die feste Substanz wird bei 14,8° flüssig, bleibt dies aber auch unterhalb ihres Erstarrungspunktes. Sie siedet bei 46°, bildet an der Luft in Folge des Wassergehalts derselben dicke weisse Dämpfe von Schwefelsäure, und zersetzt das Wasser unter Zischen und starker Erhitzung, indem das Anhydrid sich natürlich in die Säure verwandelt. Das Gas-V. G. ist = 40.

Schwefelsäure wird in grossem Massstabe in der Technik (Sodafabrikation, Kalksuperphosphat, Stearinsäure etc.), zur

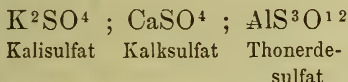
Darstellung chemischer und pharmaceutischer Präparate verbraucht. Die rauchende S. löst Indigo auf.

Die Schwefelsäure ist eine dihydrische Säure (Vgl. S. 36). Ihre normalen Salze sind:



$$\overset{\prime}{R}{}^2SO^4 ; \overset{\prime\prime}{R}SO^4 ; \overset{VI}{R}S^3O^{12}$$

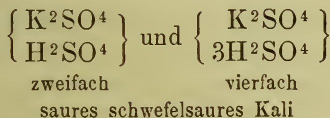
Z. B.:



$$K^2SO^4 ; CaSO^4 ; \overset{=}{Al}S^3O^{12}$$

Kalisulfat, Kalksulfat, Thonerdesulfat

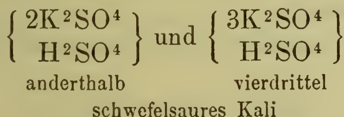
Sie bildet auch saure Salze, in denen bestimmte Mol. des normalen Salzes und der Säure vereinigt sind. So kennt man z. B.:



$$\left\{\begin{matrix} K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right\} \text{ und } \left\{\begin{matrix} K^2SO^4 \\ 3H^2SO^4 \end{matrix}\right\}$$

zweifach, vierfach
saures schwefelsaures Kali

Beim Umkrystallisiren zersetzen sie sich unter Abscheidung eines Theils Säure, und man erhält:

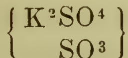


$$\left\{\begin{matrix} 2K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right\} \text{ und } \left\{\begin{matrix} 3K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right\}$$

anderthalb, vierdrittel
schwefelsaures Kali

und bei wiederholtem Krystallisiren endlich das normale Salz.

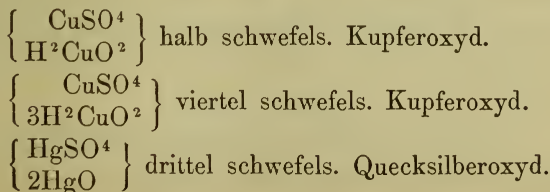
Wird ein solches saures Salz schwach geglüht, so tritt Wasser aus; das zweifach saure hinterlässt in diesem Fall:



$$\left\{\begin{matrix} K^2SO^4 \\ SO^3 \end{matrix}\right\}$$

und dies verliert in stärkerer Hitze Schwefelsäureanhydrid.

Die Schwefelsäure bildet auch basische Salze, welche aus normalem Salz und Basis oder Basisanhydrid hervorgehen. Z. B.:



$$\left\{\begin{matrix} CuSO^4 \\ H^2CuO^2 \end{matrix}\right\} \text{ halb schwefels. Kupferoxyd.}$$

$$\left\{\begin{matrix} CuSO^4 \\ 3H^2CuO^2 \end{matrix}\right\} \text{ viertel schwefels. Kupferoxyd.}$$

$$\left\{\begin{matrix} HgSO^4 \\ 2HgO \end{matrix}\right\} \text{ drittel schwefels. Quecksilberoxyd.}$$

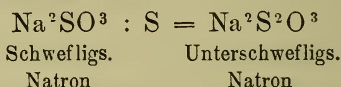
Polythionsäuren.

Es giebt eine Reihe von Säuren des Schwefels, welche im Mol. mehr als 1 At. Schwefel enthalten. Sie sind jedoch so leicht zersetzbar, dass man sie im freien Zustande kaum kennt.

Unterschweflige Säure.
(Dithionige Säure).

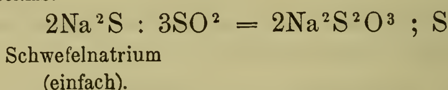
Die Salze dieser Säure bilden sich auf verschiedene Art.

1. Durch Kochen der Lösung eines schwefligsauren Salzes mit Schwefel.



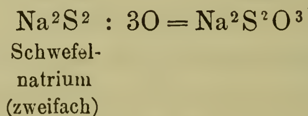
$$Na^2SO^3 : S = Na^2S^2O^3$$

2. Durch Einleiten von schwefliger S. in die Lösung eines Schwefelmetalls.



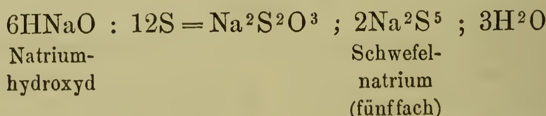
$$2Na^2S : 3SO^2 = 2Na^2S^2O^3 ; S$$

3. Bei der Oxydation der Lösung eines Schwefelmetalls an der Luft.



$$Na^2S^2 : 3O = Na^2S^2O^3$$

4. Beim Kochen der Lösung einer Basis mit Schwefel.



$$6HNaO : 12S = Na^2S^2O^3 ; 2Na^2S^5 ; 3H^2O$$

Setzt man zur Lösung eines unterschwefligsauren Salzes eine Säure, so bleibt die Flüssigkeit nur eine kurze Zeit klar, dann scheidet sich Schwefel aus und es entwickelt sich schweflige Säure.



$$Na^2S^2O^3 : H^2SO^4 = Na^2SO^4 ; H^2O ; SO^2 ; S$$

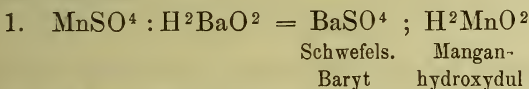
Die freie Säure würde $H^2S^2O^3$ sein.

Unterschwefelsäure.
(Dithionsäure).

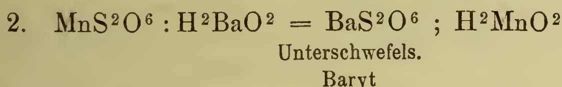
Leitet man schweflige S. in Wasser, in welchem Mangansuperoxyd fein zertheilt ist, so finden zwei Vorgänge statt.

1. $MnO^2 : SO^2 = MnSO^4$ Schwefelsaures Manganoxydul
2. $MnO^2 : 2SO^2 = MnS^2O^6$ Unterschwefels. „

Man fügt eine Lösung von Baryumhydroxyd hinzu, welches beide Salze zersetzt.



1. $MnSO^4 : H^2BaO^2 = BaSO^4 \; ; \; H^2MnO^2$
   Schwefels. Baryt; Manganhydroxydul



2. $MnS^2O^6 : H^2BaO^2 = BaS^2O^6 \; ; \; H^2MnO^2$
   Unterschwefels. Baryt

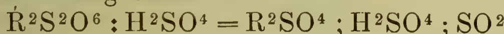
Der unterschwefelsaure Baryt allein bleibt gelöst. Durch Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure erhält man die Unterschwefelsäure.

Sie ist von allen Polythionsäuren die beständigste, doch zersetzt sich ihre Lösung bei starker Concentration gleichwie beim Erhitzen in schweflige S. und Schwefelsäure. Dasselbe erfolgt, wenn man ihre Salze mit einer Säure behandelt. Diese Salze sind sämmtlich löslich und krystallisiren sehr gut. Sie sind



$$\overset{\prime}{R}{}^2S^2O^6 \text{ und } \overset{\prime\prime}{R}S^2O^6$$

Ihre Zersetzung erklärt sich leicht.

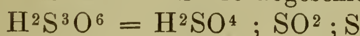


$$\overset{\prime}{R}{}^2S^2O^6 : H^2SO^4 = R^2SO^4 \; ; H^2SO^4 \; ; SO^2$$

Die freie S. würde $H^2S^2O^6$ sein.

Trithionsäure.

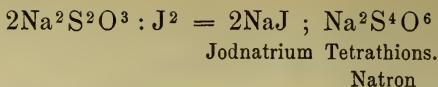
Durch Erwärmen einer Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali mit Schwefel entsteht trithionsaures Kali $K^2S^3O^6$. Demnach würde die freie Säure $H^2S^3O^6$ sein, allein sie zersetzt sich, durch eine stärkere Säure abgeschieden,



$$H^2S^3O^6 = H^2SO^4 \; ; \; SO^2 \; ; S$$

Tetrathionsäure.

Trägt man Jod in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so löst es sich auf.



$$2Na^2S^2O^3 : J^2 = 2NaJ \; ; \; Na^2S^4O^6$$

Jodnatrium Tetrathions. Natron

Letzteres fällt auf Zusatz von Alkohol nieder.

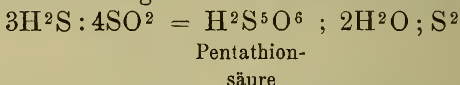
Die freie S. würde $H^2S^4O^6$ sein, doch zerfällt sie, aus ihren Salzen durch eine stärkere S. abgeschieden, nach kurzer Zeit.



$$H^2S^4O^6 = H^2SO^4 \; ; \; SO^2 ; S^2$$

Pentathionsäure.

Sie entsteht bei der gemeinsamen Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger S. auf Wasser.



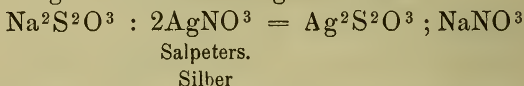
$$3H^2S : 4SO^2 = H^2S^5O^6 \; ; \; 2H^2O ; S^2$$

Pentathion-säure

Sie lässt sich bis zu einem gewissen Grade concentriren, zersetzt sich aber dann ähnlich den übrigen.

Die Salze der Polythionsäuren, ausgenommen die der Unterschwefelsäure, geben mit Silberlösungen Niederschläge, welche zuerst weiss sind, schnell aber schwarz werden, und dann aus Schwefelsilber ohne oder mit Schwefel gemengt, bestehen, während die Flüssigkeit Schwefelsäure enthält.

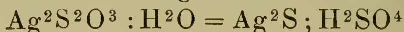
So z. B. giebt unterschwefligsaures Natron.



$$Na^2S^2O^3 : 2AgNO^3 = Ag^2S^2O^3 ; NaNO^3$$

Salpeters. Silber

Allein das unterschwefligsaure Silber zerfällt



$$Ag^2S^2O^3 : H^2O = Ag^2S ; H^2SO^4$$

Chlorschwefel.

Beide Elemente verbinden sich direkt zu einer stark riechenden gelben Flüssigkeit vom V. G. 1,7, welche bei 138° siedet und ein Lösungsmittel für Schwefel ist. Sie ist S^2Cl^2.

Durch Behandlung mit Chlor entstehen daraus SCl^2 und SCl^4, welche jedoch durch Wärme sich in jene und in Chlor zersetzen.

Ausserdem kennt man SCl^2O (Thionylchlorid), SCl^2O^2 (Sulfurylchlorid), $S^2Cl^2O^5$ und $S^2Cl^4O^3$.

Selen.

Se = 79 (Gas-V. G.).

Kommt als Selenblei, Selensilber, Selenkupfer, Selenquecksilber, jedoch sparsam verbreitet vor. Findet sich im Flugstaub der Röstöfen von gewissen Erzen, z. B. der Mansfelder Kupferschiefer.

Es wird aus diesen Substanzen durch verschiedene Methoden gewonnen.

Geschmolzen bildet es nach dem Erstarren eine schwarze, roth durchscheinende glasige Masse, amorphes Selen. Aus Auflösungen durch reducirende Körper (schweflige S.) gefällt, erscheint es als rothes Pulver. Sein V. G. ist 4,3.

Bei 90° verwandelt es sich unter Freiwerden von Wärme in graues, körniges Selen von metallischem Ansehen. Sein V. G. ist 4,5 — 4,8.

Amorphes Selen löst sich in Schwefelkohlenstoff; aus dieser Lösung scheidet es sich in dunklen Krystallen ab, welche die Form des zwei- und eingliedrigen Schwefels haben.

In der Wärme wird es weich, ist über 250° flüssig. Sein Siedepunkt liegt bei etwa 700°. Der Selendampf ist gelbbraun und erlangt erst in sehr hoher T. die normale Dichte (79).

Selen verbrennt an der Luft mit blauer Flamme und einem eigenthümlichen, unangenehmen Geruch. Es löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Selenwasserstoff H^2Se ist ein dem Schwefelwasserstoff in jeder Hinsicht sehr ähnliches Gas.

Selenige Säure. — Das Anhydrid SeO^2, durch Oxydation von Selen mittelst Salpetersäure, ist weiss, krystallisirt, giebt gelbgrüne Dämpfe. Aus seiner Lösung in Wasser krystallisirt selenige Säure H^2SeO^3, die leicht in Anhydrid und Wasser zerfällt, und durch schweflige Säure zu Selen reducirt wird.

Selensäure. — Durch Schmelzen von Selen mit salpetersaurem Natron entsteht selensaures Natron Na^2SeO^4. Aus dem Bleisalz erhält man durch Schwefelsäure die Selensäure H^2SeO^4, die jener höchst ähnlich ist, sich aber beim Erhitzen in SeO^2, O und H^2O zersetzt. Alle selensauren Salze sind den schwefelsauren isomorph.

Berzelius entdeckte 1817 das Selen.

Tellur.

Te = 128 (Gas-V. G.).

Findet sich in Verbindung mit Wismuth, Blei, Silber, Gold, in einer Reihe von seltenen Erzen, besonders in Siebenbürgen und in Nordamerika.

Krystallisirt in Rhomboedern, isomorph Wismuth, Antimon und Arsen. Weiss, spröde, V. G. = 6,4, Das durch schweflige S. aus Auflösungen gefällte amorphe T. ist schwarz und hat ein V. G. = 5,93.

Beim Erhitzen schmilzt es leicht und verbrennt bei Luftzutritt mit blauer Flamme und Entwicklung weisser Dämpfe. Es löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe.

Tellurwasserstoff H^2Te, gleicht dem Schwefel- und Selenwasserstoff.

Tellurige Säure. — Beim Verbrennen von Tellur und bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht das Anhydrid TeO^2, ein krystallisirter schmelzbarer Körper. Aus seiner Lösung in Salpetersäure fällt durch Wasser wahrscheinlich H^2TeO^3, die Säure selbst, welche jedoch schnell in Anhydrid und Wasser zerfällt.

Tellursäure. — Durch Schmelzen von Tellur mit salpetersaurem Natron entsteht tellursaures Natron. Aus dem Barytsalz scheidet man durch Schwefelsäure die Tellursäure ab, welche als Hydrat $H^2TeO^4 + 2$ aq krystallisirt. Durch Erhitzen entweicht zuerst das Wasser, dann entsteht das Anhydrid TeO^3, und zuletzt zerfällt auch dies in TeO^2 und O.

Müller von Reichenstein entdeckte 1782 das Tellur.

Stickstoff.

$N = 14$ (V. G.)

Mol. $= N^2 = 28$.

Kommt vor in der Luft, in Thier- und Pflanzenstoffen, in den Steinkohlen und gewissen Mineralbildungen, an welchen organische Stoffe theilnehmen.

Beraubt man ein abgeschlossenes Luftvolum durch Phosphor seines Sauerstoffs, so bleibt Stickstoff übrig. Leitet man atmosphärische Luft über glühendes Kupfer so entwickelt sich Stickstoff, während Kupferoxyd entsteht.

Wird eine Lösung von salpetrigsaurem Kali mit Chlorammoium (Salmiak) gekocht, so entwickelt sich Stickgas.



$$KNO^2 : NH^4Cl = KCl ; 2H^2O ; N^2$$

Salpetrigs. Kali — Chlorammonium

Oder wenn salpetersaures Ammoniak mit Mangansuperoxyd nicht über 215° erhitzt wird



$$4N^2H^4O^3 : MnO^2 = MnN^2O^6 ; 8H^2O ; 3N^2$$

Salpeters. Ammon. — Salpeters. Mangan

Farb- und geruchloses Gas, unter sehr starkem Druck bei hohen Kältegraden flüssig. V. G. gegen Luft 0,97; 1 Liter = 1,2544 Grm; 1 Grm. = 707 Cc.

Unterhält weder das Verbrennen noch das Athmen.

1 Vol. Wasser löst bei 15° 0,01478 Vol. des Gases, oder 1 Vol. des letzteren löst sich in nahe 70 Vol. Wasser.

Die atmosphärische Luft.

Sie ist keine Verbindung, sondern lediglich ein Gemenge aus Stickstoff und Sauerstoff.

Das Verhältniss beider findet man auf verschiedene Art: 1. Man leitet Luft über glühendes Kupfer, bestimmt die Gewichtszunahme desselben (durch den Sauerstoff wird Kupferoxyd gebildet) und misst das Vol. des freiwerdenden Stickstoffs. 2. Man vermischt ein gemessenes Luftvolum im Eudiometer mit dem halben Vol. Wasserstoffgas, lässt einen elektrischen Funken hindurchschlagen und misst das rückständige Volum (Stickstoff mit dem Ueberschuss an Wasserstoff). Ein Drittel des verschwundenen Vol. ist Sauerstoff. Oder man bringt Phosphor in das abgesperrte Luftvolum und beobachtet die Verminderung desselben.

Durch zahlreiche Versuche hat man gefunden, dass die Luft dem Gewichte nach 77 pCt. Stickstoff und 23 pCt. Sauerstoff enthält. Aus den V. G. beider Gase ($N = 14$, $O = 16$) berechnet sich leicht, dass sie dem Volum nach aus 79,3 pCt. Stickstoff und 20,7 pCt. Sauerstoff besteht, womit die eudiometrischen Angaben übereinstimmen.

Doch ist hiermit nicht erwiesen, dass in der Luft an allen Orten und zu allen Zeiten dieses Verhältniss unverändert sei.

Die Prozesse des Athmens, der Fäulniss oder Verbrennung, der Oxydation gewisser Mineralsubstanzen entziehen der Luft Sauerstoff; die grünen Theile der Pflanzen führen ihr (unter Mitwirkung von Wasser, Kohlensäure und Licht) Sauerstoff zu.

1 Liter Luft wiegt (bei 0° und 760 *mm* Quecksilberdruck) 1,2936 Grm. und 1 Grm. erfüllt 773,4 Cc. Gegen Wasserstoff = 1 wiegt 1 Vol. 14,43.

Wasser löst eine gewisse Menge Luft; nun absorbirt eine Flüssigkeit aus einem Gasgemenge von jedem Gase weniger als dem Absorptionscoëfficienten entspricht, jedoch soviel, als dem Druck entspricht, den das zurückbleibende nicht absorbirte Gas ausübt. In einem Gasgemenge besitzt jedes einzelne Gas die

Spannkraft, die es zeigen würde, wenn es denselben Raum allein erfüllte (Partialdruck). Der Gesammtdruck des Gemenges ist die Summe der Spannkräfte der Gemengtheile.

Sind in der Luft 79,3 pCt. Stickstoff und 20,7 pCt. Sauerstoff enthalten, so ist (bei 760 *mm*) der Partialdruck

des Stickstoffs = 0,793 · 760 = 602,68 *mm*
„ Sauerstoffs = 0,207 · 760 = 157,32 „

Steht nun Wasser mit Luft in Berührung, so absorbirt es von beiden die dem Partialdruck bei der herrschenden T. entsprechende Menge. Bei 15° ist der Absorptionscoëff. des Stickstoffs = 0,01478, des Sauerstoffs = 0,02989, also unter dem Partialdruck

$$\frac{602,68}{760} \cdot 0,01478 = 0,01172 = 65,4 \text{ Vol. Stickstoff.}$$

$$\frac{157,32}{760} \cdot 0,02989 = 0,00619 = \underline{34,6} \text{ Vol. Sauerstoff.}$$

$$100$$

Direkte Versuche haben in der That gezeigt, dass die im Wasser enthaltene Luft bis zu einem Drittel aus Sauerstoff besteht, was eine für das Leben der Fische und anderer Thiere sehr wichtige Thatsache ist. Hierin liegt zugleich der Beweis, dass die Luft ein Gemenge ist.

Die Luft enthält ausserdem kleine und veränderliche Mengen Wasserdampf und Kohlensäure; in sehr geringer Quantität auch Ammoniak und organische Verbindungen. Früher glaubte man, die Güte der Luft hänge von ihrem Sauerstoffgehalt ab, allein dies ist nicht der Fall, das Verhältniss der beiden Hauptgemengtheile ist stets dasselbe. In geschlossenen Räumen häufen sich durch die Anwesenheit vieler Menschen und durch die Verbrennung der Leuchtmaterialien die Kohlensäure, das Ammoniak und gewisse organische Stoffe sehr merklich an und ertheilen der Luft eine schlechte Beschaffenheit.

Ammoniak.

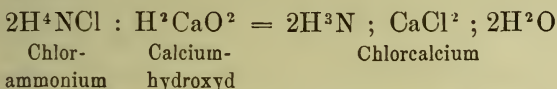
$H^3N = 17$

V. G = 8,5.

Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich nur im Augenblick des gleichzeitigen Freiwerdens aus anderen Verbindungen. So entsteht Ammoniak bei der Fäulniss und der trockenen

Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Auch beim Erhitzen derselben mit starken Basen.

Darstellung durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium (Salmiak) und Calciumhydroxyd (gebrannter, gelöschter Kalk).



$$2H^4NCl : H^2CaO^2 = 2H^3N ; CaCl^2 ; 2H^2O$$

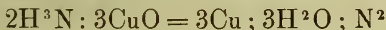
Chlorammonium — Calciumhydroxyd — Chlorcalcium

Im Grossen wird es aus dem Theerwasser von der Destillation der Steinkohlen (zur Gasgewinnung) erhalten.

Farbloses Gas von eigenthümlichem stechendem Geruch; 1 Liter = 0,7616 Grm. Wird unter dem gewöhnlichen Druck bei $-40°$ oder bei $0°$ unter dem 4—5fachen Druck flüssig. Das flüssige hat bei $0°$ ein V. G. von 0,63, siedet bei $-34°$ und wird bei $-80°$ fest.

Von glühenden Metallen wird es in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt.

Leitet man es über glühendes Kupferoxyd, so bildet sich Wasser und Stickstoff wird frei.



$$2H^3N : 3CuO = 3Cu ; 3H^2O ; N^2$$

Hierauf beruht die Analyse des Ammoniaks, indem man das Wasser wägt, und das Vol. des Stickstoffs misst.

Auch durch länger fortgesetzes Durchschlagen elektrischer Funken wird sein Vol schliesslich das Doppelte, und dies ist dann ein Gemenge seiner Bestandtheile.

Aus der Analyse folgt, dass im Ammoniak 1 Th. Wasser- mit $4\frac{2}{3}$ Th. Stickstoff (3 : 14) verbunden sind, und da 17 Th. Ammoniak = $2 \cdot 8{,}5$ = 2 Vol. sind, so verbindet sich 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Ammoniak.

Aus salpetriger S. und Salpetersäure wird durch Wasserstoff im Entstehungsmoment Ammoniak gebildet.



$$HNO^2 : 3H^2 = H^3N ; 2H^2O$$

Salpetrige S.



$$HNO^3 : 4H^2 = H^3N ; 3H^2O$$

Salpetersäure

Dies ist der Grund, weshalb sich beim Auflösen von Metallen in verdünnter Salpetersäure neben dem Metallsalz salpetersaures Ammoniak bildet.

Durch Chlor wird es unter einer Feuerscheinung zersetzt:

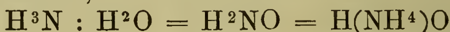


$$8H^3N : 3Cl^2 = 6NH^4Cl ; N^2$$

Chlorammonium

In Wasser löst sich Ammoniak so reichlich, dass man es als Gas nur über Quecksilber sammeln kann. 1 Vol. Wasser löst bei 0° 1150 (1180) Vol., bei 20° 690 (680) Vol. des Gases.

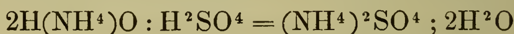
Die Lösung ist leichter als Wasser. Durch Erhitzen verliert sie das Gas. Sie dient als Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) medizinischen und technischen Zwecken. Sie reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren, wie dies alle lösliche Basen thun. Deshalb nimmt man an, dass durch die Säure in der Flüssigkeit die Bildung einer Basis, Ammoniumhydroxyd, hervorgerufen werde,



$$H^3N : H^2O = H^2NO = H(NH^4)O$$

Ammonium-hydroxyd

in welcher man die Gruppe NH^4 = Ammonium voraussetzt. Durch die Säure entsteht dann ein Ammoniaksalz. Z. B.:



$$2H(NH^4)O : H^2SO^4 = (NH^4)^2SO^4 ; 2H^2O$$

Schwefelsaures Ammoniak

gleichwie aus:

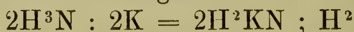


$$2HKO : H^2SO^4 = K^2SO^4 ; 2H^2O$$

entsteht.

Brennende Körper erlöschen im Ammoniakgas. Unter geeigneten Umständen verbrennt es in Sauerstoff oder Luft, wobei Wasser und salpetrige S. oder Salpetersäure sich bilden.

Das Ammoniak ist die Wasserstoffverbindung eines dreiwerthigen Elements; es enthält drei At. Wasserstoff, die ihm durch Kalium successiv entzogen werden.



$$2H^3N : 2K = 2H^2KN ; H^2$$

Kaliumamid



$$2H^2KN : 2K = 2HK^2N ; H^2$$

Dikaliumamid



$$2HK^2N : 2K = 2K^3N ; H^2$$

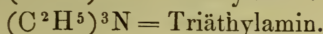
Kaliumnitrid

Vgl. S. 69.

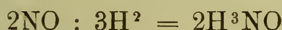
Aus dem Ammoniak gehen zahlreiche sogenannte Derivate hervor, indem sein Wasserstoff theilweise oder ganz durch gewisse Kohlenwasserstoffe ersetzt wird.


$H^2(C^2H^5)N$ = Aethylamin


$H(C^2H^5)^2N$ = Diäthylamin.

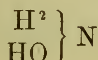

$(C^2H^5)^3N$ = Triäthylamin.

Hydroxylamin. — Wenn Wasserstoff im Entstehungsmoment auf Oxyde des Stickstoffs wirkt, entsteht diese Verbindung = H^3NO.


$$\underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2NO} : 3H^2 = 2H^3NO$$

Man kennt es nur in wässriger Lösung, welche geruchlos ist, alkalisch reagirt und reducirend wirkt. Mit den Säuren bildet es Salze.

Man denkt es sich ähnlich dem Ammoniak, in welchem statt eines Wasserstoffatoms die Gruppe HO (Hydroxyl) enthalten ist, also


$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ HO \end{matrix}\right\} N$$

Chorstickstoff. Jodstickstoff.

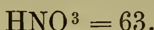
Wirkt überschüssiges Chlor auf Ammoniak, so entsteht Chlorstickstoff (Trichloramin) NCl^3, eine gelbe Flüssigkeit, welche sehr gefährlich zu handhaben ist, weil sie durch Berührung mit vielen Körpern mit grösster Gewalt detonirt, indem sie in ihre Bestandtheile zerfällt.

Schüttelt man Jod mit Ammoniak, oder löst man Jod in Königswasser auf und übersättigt mit Ammoniak, so erhält man schwarze, gleichfalls heftig detonirende Substanzen, welche theils Jodstickstoff NJ^3, theils Verbindungen desselben mit Ammoniak zu sein scheinen.

Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

Aus der gemeinsamen Wirkung von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff (oder Wasser) entspringen zwei Säuren: salpetrige Säure und Salpetersäure, mittelst deren die übrigen Oxyde des Stickstoffs erhalten werden.

Salpetersäure.



$HNO^3 = 63.$

Sie entsteht in einem feuchten Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff durch elektrische Entladung (in Folge von Ozonbildung). Deshalb findet sie sich im Gewitterregenwasser. Ferner bildet sie sich, wenn Ammoniak durch Sauerstoff oxydirt wird, (s. Ammoniak), vor allem aber, wenn stickstoffhaltige organische Körper an der Luft bei Gegenwart von Wasser in Fäulniss übergehen; das hierbei entstehende Ammoniak verwandelt sich in Salpetersäure, welche jedoch niemals frei auftritt, sondern in Form salpetersaurer Salze (von Ammoniak, Kali, Kalk u. s. w.) erscheint. Hierauf beruht die Salpeterbildung (s. Kali, salpetersaures).

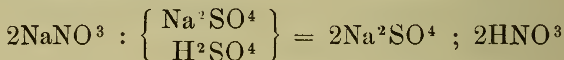
Man gewinnt sie durch Destillation von salpetersaurem Kali (Kalisalpeter) oder salpetersaurem Natron (Natronsalpeter) mit Schwefelsäure.



$$2NaNO^3 : 2H^2SO^4 = \left\{ \begin{matrix} Na^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix} \right\} ; 2HNO^3$$

Salpeters. Natron — Zweifach schwefels. Natron

Wendet man die doppelte Menge salpetersauren Natrons an, so ist der Vorgang:



$$2NaNO^3 : \left\{ \begin{matrix} Na^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix} \right\} = 2Na^2SO^4 ; 2HNO^3$$

Normales schwefels. Natron

allein in der zur Zersetzung erforderlichen höheren T. wird die Salpetersäure theilweise zersetzt in Stickstoffdioxyd NO^2, Sauerstoff und Wasser, und man erhält eine Lösung von Stickstoffdioxyd in Salpetersäure, eine rothe Flüssigkeit, rauchende Salpetersäure genannt.

100 Th. Natronsalpeter liefern 74 Th. Salpetersäure, 100 Th. Kalisalpeter nur 62,4 Th. Deshalb und wegen des geringeren Preises zieht man Natronsalpeter vor.

Die Säure wird in Vorlagen verdichtet.

Farblose, stechend sauer riechende, stark saure und ätzende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,5 ist und die in starker Kälte fest wird. Sie siedet bei 86°, erleidet dabei jedoch eine

theilweise Zersetzung in der oben angeführten Art, wobei sie sich gelb färbt. Auch durch Sonnenlicht erfährt sie dieselbe Veränderung. Leitet man sie dampfförmig durch eine stark glühende Röhre, so erhält man Wasser, Stickstoffdioxyd oder Stickstoff und Sauerstoff.

Mit Wasser erhitzt sie sich. Destillirt man verdünnte Salpetersäure, so wird der Siedepunkt zuletzt constant 120,5°. Dieses Hydrat hat ein V. G. von 1,414 und enthält 32 pCt. Wasser, was nahezu der Verbindung $2HNO^3 + 3aq.$ entspricht.

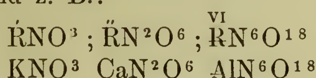
Salpetersäure wirkt oxydirend, sie verwandelt, indem sie Sauerstoff abgiebt, Schwefel und schweflige S. in Schwefelsäure (s. diese), Phosphor in Phosphorsäure, Kohle in Kohlensäure und löst die meisten Metalle auf. Hierbei wird sie zu einem niederen Oxyde (Stickstoffoxyd u. s. w.).

Die käuflige Säure ist mehr oder weniger wasserhaltig. Ihr alter Name Scheidewasser rührt davon her, dass sie Silber, aber nicht Gold auflöst, und daher zur Scheidung beider dient.

Sie findet Anwendung zur Fabrikation der Schwefelsäure, der Anilinfarben, der Nitroverbindungen, wie Nitrocellulose (Schiessbaumwolle und Collodium), Nitrobenzol, Nitroglycerin (Sprengöl, Dynamit), zum Auflösen von Metallen u. s. w.

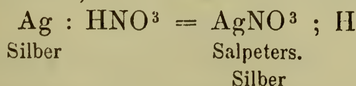
Salpetersäureanhydrid N^2O^5. — Erwärmt man Salpetersäure vorsichtig mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man das krystallisirte, sehr leicht unter Explosion sich zersetzende Anhydrid.

Salpetersäure ist eine monohydrische Säure. Ihre normalen Salze (Nitrate) sind z. B.:



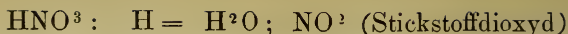
$$\overset{\prime}{R}NO^3 ; \overset{\prime\prime}{R}N^2O^6 ; \overset{VI}{R}N^6O^{18}$$
$$KNO^3 \quad CaN^2O^6 \quad AlN^6O^{18}$$

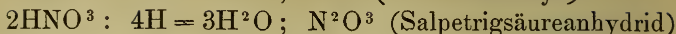
Durch Wasserstoff im Entstehungsmoment wird sie zu niederen Oxyden des Stickstoffs, ja zu Sticksoff selbst reducirt. Deshalb entwickelt sich beim Auflösen eines Metalls in Salpetersäure kein Wasserstoff, wie die Theorie voraussetzt.

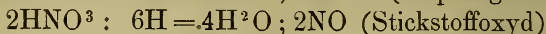


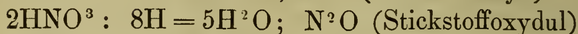
$$\underset{\text{Silber}}{Ag} : HNO^3 = \underset{\text{Salpeters. Silber}}{AgNO^3} ; H$$

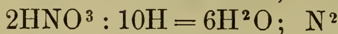
sondern:


$HNO^3 : H = H^2O ; NO^2$ (Stickstoffdioxyd)


$2HNO^3 : 4H = 3H^2O ; N^2O^3$ (Salpetrigsäureanhydrid)

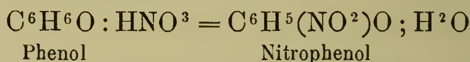

$2HNO^3 : 6H = 4H^2O ; 2NO$ (Stickstoffoxyd)


$2HNO^3 : 8H = 5H^2O ; N^2O$ (Stickstoffoxydul)

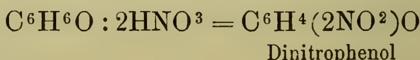

$2HNO^3 : 10H = 6H^2O ; N^2$

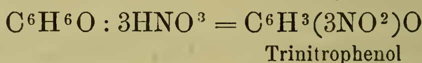
Bei noch mehr Wasserstoff entsteht sogar Ammoniak (S. 87).

Bei der Wirkung auf gewisse wasserstoffhaltige organische Verbindungen findet stets der erste Vorgang statt; die Säure ist gleichsam $HO \cdot NO^2$, und während 1 At. Wasserstoff mit HO Wasser bildet, tritt NO^2 an seine Stelle; es entsteht eine Nitroverbindung. Z. B.:


$$C^6H^6O : HNO^3 = C^6H^5(NO^2)O ; H^2O$$
Phenol — Nitrophenol

Durch weitere Behandlung können mehre At. Wasserstoff ersetzt werden. Z. B.:

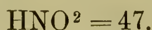

$$C^6H^6O : 2HNO^3 = C^6H^4(2NO^2)O$$
Dinitrophenol


$$C^6H^6O : 3HNO^3 = C^6H^3(3NO^2)O$$
Trinitrophenol

Viele Nitroverbindungen sind intensiv gelb, deshalb werden Wolle, Federn, die Oberhaut von Salpetersäure gelb gefärbt.

Königswasser. — So heisst ein Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. Beide Säuren zersetzen sich beim Erhitzen und aus der gelben Flüssigkeit entwickelt sich neben anderen Produkten Chlor, welches die Ursache ist, dass das Königswasser Gold und Platin auflöst.

Salpetrige Säure.

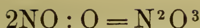

$HNO^2 = 47.$


Anhydrid $N^2O^3 = 76.$

Leitet man Stickstoffoxyd durch erwärmtes flüssiges Stickstoffdioxyd und das Dampfgemenge durch ein erhitztes Rohr, so verdichtet sich in der abgekühlten Vorlage eine blaue Flüssigkeit, das Anhydrid N^2O^3.


$$NO^2 : NO = N^2O^3$$

Minder rein erhält man es durch Abkühlung eines Gemenges von 4 Vol. Stickstoffoxyd und 1 Vol. Sauerstoff.



$$2NO : O = N^2O^3$$

Das Gas ist gelb gefärbt, von stechendem Geruch. Die blaue Flüssigkeit beginnt schon bei 2° scheinbar zu sieden, zersetzt sich indessen wieder in NO und NO^2, während der Siedepunkt bis 22° steigt.

In Wasser löst sich das Anhydrid auf, und in dieser Auflösung ist vielleicht die sonst unbekannte salpetrige Säure HNO^2 enthalten. Allein schon in Wasser von gewöhnlicher T. erfolgt eine, wenigstens theilweise Zersetzung.



$$3N^2O^3 : H^2O = 2HNO^3 ; 4NO$$

Durch längeres Schmelzen verwandeln sich salpetersaure Salze (von Kali, Natron) in salpetrigsaure. Dasselbe erfolgt, wenn ihre Lösungen mit Zinkstaub versetzt werden.

Stickstoffdioxyd.



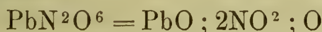
$$NO^2 = 46 \text{ und } N^2O^4 = 92.$$

Die gelbrothen Dämpfe, welche entstehen, wenn 2 Vol. Stickstoffoxyd und 1 Vol. Sauerstoff zusammentreten, sind Stickstoffdioxyd.



$$NO : O = NO^2$$

Rein erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Blei in einer Retorte.



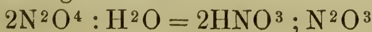
$$PbN^2O^6 = PbO ; 2NO^2 ; O$$

In der abgekühlten Vorlage verdichtet es sich zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche gelbrothe Dämpfe bildet.

Flüssig und gasförmig hat es eine um so hellere Farbe, je niedriger die T. ist. Bei – 10° wird es fest und ist dann schwach gefärbt. Das Flüssige siedet bei 22° (oder 25°).

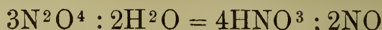
Das V. G. des Gases ist bei 0° = 46, bei 140° aber = 23. Mithin ist das Mol. in niederer T. = N^2O^4, und dies zersetzt sich in der Wärme, so dass die Gas Mol. zuletzt = NO^2 sind. In 1 Vol. des Gases sind im ersten Fall 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff, im letzten Fall $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff enthalten.

Mit Wasser zersetzt sich Stickstoffdioxyd, und zwar in niederer T. mit wenig Wasser:



$$2N^2O^4 : H^2O = 2HNO^3 ; N^2O^3$$

In etwas höherer T. und bei mehr Wasser:



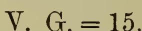
$$3N^2O^4 : 2H^2O = 4HNO^3 ; 2NO$$

Es ist in der rothen rauchenden Salpetersäure (S. 90) enthalten, und kann auch aus ihr durch Erwärmen geschieden werden.

Stickstoffoxyd.

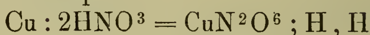


$$NO = 30.$$



$$V.\ G. = 15.$$

Entsteht beim Auflösen von Metallen in Salpetersäure. Meist benutzt man Kupfer.



$$Cu : 2HNO^3 = \underset{\text{Salpeters. Kupfer}}{CuN^2O^6} ; H , H$$



$$6H : 2HNO^3 = 4H^2O ; 2NO$$

Vgl. S. 92.

Durch weitergehende Reaktion des Wasserstoffs kann dem Gase etwas Stickstoffoxydul, selbst Stickstoff beigemischt sein, weil



$$8H : 2HNO^3 = 5H^2O ; N^2O$$

und



$$10H : 2HNO^3 = 6H^2O ; N^2$$

Man empfiehlt deshalb, es durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Salpetersäure herzustellen.

Farbloses Gas, durch gleichzeitige Anwendung niederer T. und starken Druckes flüssig. Bildet mit Luft oder Sauerstoff rothe Dämpfe (von NO^2 und N^2O^3). 1 Vol. hinterlässt, wenn man Kalium in ihm erhitzt, $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas; mithin enthält es $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas.

Schwach brennende Körper, auch die Wasserstoffflamme erlöschen in ihm, wogegen lebhaft brennende, wie Phosphor, mit starkem Glanz fortbrennen.

In Wasser löst es sich wenig; Auflösungen von Eisenoxydulsalzen färbt es schwarz.

Stickstoffoxydul.



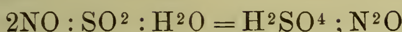
$$N^2O = 44.$$



$$V.\ G. = 22.$$

Setzt man zu einem Vol. Stickstoffoxyd über Wasser schweflige Säure, oder bringt man Zink oder Eisen hinein, so

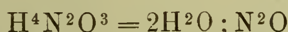
vermindert sich das Vol. auf die Hälfte und ist in Stickstoffoxydul verwandelt.



$$2NO : SO^2 : H^2O = H^2SO^4 ; N^2O$$

Es bildet sich ferner beim Auflösen von Metallen (Zink, Zinn, Eisen) in verdünnter Salpetersäure (S. 91).

Man stellt es dar durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak.



$$H^4N^2O^3 = 2H^2O ; N^2O$$

Farbloses Gas von schwachem Geruch; wird bei 0° unter 31 Atm. Druck, bei – 87° unter dem einfachen Druck flüssig; beim Verdunsten des Flüssigen erstarrt ein Theil bei – 115°.

Erhitzt man Natrium in dem Gase, um ihm den Sauerstoff zu entziehen, so bleibt das Vol. des Gases unverändert. Mithin enthält 1 Vol. des Gases 1 Vol. Stickgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas.

Brennende Körper, wie Kohle, Schwefel, Phosphor verbrennen in ihm ähnlich wie im Sauerstoff mit grosser Energie.

1 Vol. Wasser löst bei 0° 1,3 Vol., bei 20° 0,7 Vol. des Gases.

Eingeathmet, wirkt es aufregend oder betäubend, so dass es früher wohl Lustgas genannt wurde und jetzt zur Narkose bei Zahnoperationen vielfach benutzt wird.

Durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von salpetersaurem Kali entsteht eine Flüssigkeit, welche mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag AgNO giebt. Auch durch Schmelzen von salpetersaurem Kali mit Eisenfeile und Behandeln der Masse mit Wasser soll sich dieselbe Verbindung bilden, welche KNO sein muss. Die freie Säure dieser Salze HNO, untersalpetrige Säure zersetzt sich sogleich



$$2HNO = N^2O ; H^2O$$

Das Stickstoffoxydul ist also das Anhydrid dieser Säure.

Phosphor.

$P = 31.$

Gas-V. G. = 62. Mol. = P^4 = 124.

Findet sich in Form phosphorsaurer Salze, besonders des phosphorsauren Kalks, im Mineralreich. Indem die Culturgewächse

phosphorsaure Salze aus dem Boden aufnehmen, gelangen diese in den Organismus von Menschen und Thieren. Phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk bilden die unorganische Masse der Knochen; im Fleisch, im Blut, in der Milch, im Harn finden sich phosphorsaure Salze.

Zur Darstellung des Phosphors werden Knochen verwendet, die man durch Brennen an der Luft von ihren organischen Substanzen befreit. Die fein gemahlene Knochenerde wird mit verdünnter Schwefelsäure angerührt. Unter Entwickelung von Kohlensäure schlägt sich schwefelsaurer Kalk nieder und die Flüssigkeit enthält ein saures Kalkphosphat. Diese Flüssigkeit dampft man ein, setzt Kohlenpulver hinzu und erhitzt, bis jede Spur Wasser entfernt ist. Die Masse füllt man in flaschenförmige Retorten aus feuerfestem Thon, welche in einem Flammofen liegen; bei Weissglühhitze wird Phosphor reducirt, verflüchtigt und in Vorlagen, welche Wasser enthalten, gesammelt. Den rohen Phosphor reinigt man durch Umschmelzen unter Wasser, formt ihn in Stangen und bewahrt ihn unter Wasser auf.

Fest, gelblich weiss, durchscheinend, V. G. 1,84, schmilzt bei 44°, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und stösst an der Luft schwache Nebel aus, indem er sich in phosphorige Säure verwandelt. Diese Oxydation ist der Grund, weshalb der Phosphor im Dunkeln leuchtet. Hierbei bilden sich gleichzeitig Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, und die freiwerdende Wärme kann eine Entzündung des Ph. herbeiführen. Dann verbrennt er mit starkleuchtender Flamme zu Phosphorsäure(anhydrid). Wegen seiner leichten Entzündlichkeit muss er unter Wasser aufbewahrt werden.

Phosphor löst sich in Schwefelkohlenstoff, Schwefelphosphor, weniger leicht in Alkohol, Aether, Steinöl etc.

Er krystallisirt nach dem Schmelzen bei langsamem Erstarren; auch durch Sublimation im leeren Raum oder in sauerstofffreien Gasen gleichwie aus Lösungen erhält man Krystalle. Sie sind farblos, stark lichtbrechend und gehören dem regulären System an.

Bei 290° siedet der Ph. und bildet ein farbloses Gas. Das V. G. desselben ist = 62, d. h. gleich dem doppelten Atg. Er weicht also von der A v o g a d r o'schen Regel ab. Indessen

muss man annehmen, dass das V. G. des Ph. in seinen gasförmigen Verbindungen 31 sei.

Bei T. über 200° scheidet sich aus flüssigem Ph. ein fester rother Körper aus; dies ist eine eigenthümliche Modification, welche sich in stärkerer Hitze, ohne zu schmelzen, in Dampf verwandelt, der sich zu gewöhnlichem Ph. verdichtet.

Der *rothe Ph.* (häufig amorpher Ph. genannt) ist geruchlos, leuchtet nicht, hat ein V. G. von 2,18 und ist unlöslich.

Wird Phosphor in luftleeren Gefässen anhaltend auf 360° erhitzt, so bildet sich eine dritte Modification, welche in schwarzen, roth durchscheinenden metallglänzenden Krystallen erscheint, daher *metallischer* Phosphor. Sein V. G. ist 2,34.

Der gewöhnliche Ph. ist giftig, der rothe scheint dies nicht zu sein. Beide werden hauptsächlich für die Fabrikation von Zündwaaren gebraucht.

Brandt entdeckte 1669 den Phosphor, *Schrötter* 1848 den rothen und *Hittorf* 1865 den schwarzen.

Phosphorwasserstoff.

Beide Elemente verbinden sich, jedoch nicht direkt, in drei Verhältnissen.

Phosphorwasserstoffgas $H^3P = 34$. V. G. = 17.

Rein erhält man es durch Einwirkung einer Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge) auf Jodphosphonium.

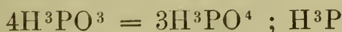


$$H^4PJ : HKO = KJ ; H^2O ; H^3P$$

Jodphosphonium — Jodkalium

Farbloses Gas von phosphorähnlichem Geruch, brennbar mit heller Flamme, wobei weisse Nebel von Phosphorsäureanhydrid sich bilden. Entzündet sich durch Berührung mit Chlor, rauchender Salpetersäure u. s. w.

Man erhält auch Phosphorwasserstoff durch Erhitzen von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure.



$$4H^3PO^3 = 3H^3PO^4 ; H^3P$$

Phosphorige S. — Phosphorsäure

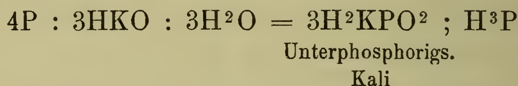


$$2H^3PO^2 = H^3PO^4 ; H^3P$$

Unterphosphorige S.

Dem Gase ist in diesem Fall etwas Wasserstoff beigemengt, der wahrscheinlich von der Zersetzung eines Theils Phosphorwasserstoffs in der Hitze herrührt.

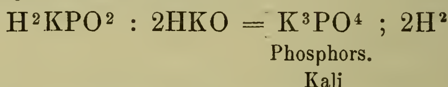
Gewöhnlich stellt man Phosphorwasserstoffgas dar durch Erhitzen einer Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge) mit Phosphor.



$$4P : 3HKO : 3H^2O = 3H^2KPO^2 ; H^3P$$

Unterphosphorigs. Kali

Auch in diesem Fall enthält das Gas um so mehr Wasserstoff, je länger das Erhitzen stattfindet. Der Wasserstoff bildet sich durch Einwirkung von überschüssigem Kaliumhydroxyd auf das unterphosphorigsaure Kali.



$$H^2KPO^2 : 2HKO = K^3PO^4 ; 2H^2$$

Phosphors. Kali

Das Gas, auf diese Art bereitet, ist an der Luft selbstentzündlich.

Wirft man auf glühenden Kalk Phosphor, so entsteht eine braune Masse (Phosphorkalk), ein Gemisch von Phosphorcalcium und phosphorsaurem Kalk, welches mit Wasser gleichfalls selbstentzündliches Gas liefert.

Kühlt man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch Kältemischungen ab, so verdichtet sich eine selbstentzündliche Flüssigkeit, H^4P^2, deren Dampf die Ursache der Selbstentzündlichkeit ist.

Es scheint jedoch, dass letztere unter Umständen auch durch andere Ursachen hervorgerufen wird.

Phosphorwasserstoff zersetzt sich in der Glühhitze, für sich schwerer, in Berührung mit Metallen leicht, wobei Phosphormetalle entstehen. Auch durch elektrische Funken erleidet es allmählig eine Zersetzung in seine Elemente. Immer hinterlässt hierbei 1 Vol. des Gases $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, gleichwie dies beim Ammoniak der Fall ist. Da 1 Vol. = 17, 2 Vol. = 34, und in diesen 3 Vol. Wasserstoff = 3 enthalten sind, so sind 31 Th. Phosphor mit jenen verbunden. Nach Analogie des Ammoniaks betrachtet man diese Menge als das Gewicht von 1 Vol. Phosphorgas (vgl. Gas-V. G. des Phosphors). Mithin bilden 1 Vol. Phosphorgas und 3 Vol. Wasserstoff 2 Vol.

Phosphorwasserstoff. Ammoniak und Phosphorwasserstoff sind analoge Verbindungen.

Es fällt aus Gold- und Silberauflösungen die Metalle.

Flüssiger Phosphorwasserstoff H^4P^2. — Wird, wie oben gesagt, aus dem selbstentzündlichen Gas durch Kälte abgeschieden. Eine sehr flüchtige selbstentzündliche Flüssigkeit.

Fester Phosphorwasserstoff. — Bildet sich aus dem Flüssigen durch die Wirkung des Lichts.

Jodphosphonium H^4PJ. — Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff verbinden sich zu einem krystallisirten Körper

$$HJ : H^3P = H^4PJ$$

Er dient zur Darstellung des reinen Phosphorwasserstoffgases (S. 97).

Trotz der Analogie von H^3N und H^3P unterscheiden sich beide sehr wesentlich, denn H^3P neutralisirt nicht die Säuren, bildet keine Salze. Allein gleichwie im Ammoniak lassen sich auch die Wasserstoffatome von H^3P durch organische Radikale ersetzen. So kennt man z. B.:

$H^2(C^2H^5)\ P$ = Aethylphosphin.

$(C^2H^5)^3P$ = Triäthylphosphin.

Chlorphosphor.

Beide Elemente verbinden sich unter Feuererscheinung (S. 56).

Phosphortrichlorid.

$$PCl^3 = 137{,}5.$$

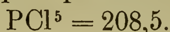
Bildet sich bei Ueberschuss von Phosphor; verflüchtigt sich, und wird in einer abgekühlten Vorlage gesammelt.

Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, V. G. 1,613 bei 0°, Siedepunkt 76°. Gas-V. G. 68,75. Also 1 Vol. Phosphorgas = 31, und 3 Vol. Chlor = 106,5 bilden 2 Vol. Phosphortrichloridgas = 137,5.

Sinkt in Wasser zu Boden, erhitzt sich mit demselben, zersetzt es und löst sich auf. Die Flüssigkeit enthält Chlorwasserstoff- und phosphorige Säure.

$$PCl^3 : 3H^2O = 3HCl \ ; \ \underbrace{H^3PO^3}_{\text{Phosphorige S.}}$$

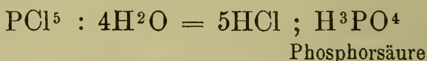
Phosphorpentachlorid.


$PCl^5 = 208,5.$

Entsteht bei Ueberschuss von Chlor.

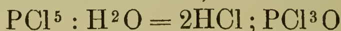
Fest, weiss, an der Luft rauchend, schmilzt nicht, sondern geht direkt in Dampf über. Aber nur unter gewissen Umständen, z. B. in einer Atmosphäre des Trichloriddampfs, existirt der des Pentachlorids noch bei 160° und hat das V. G. 104,25. Für sich aber zerfällt er in ein Gemenge von gleichen Vol. jenes und von Chlor, dessen V. G. = 52,125 ist (Dissociation), Beim Abkühlen treten beide wieder zusammen.

Verhält sich gegen Wasser ähnlich dem Trichlorid, bildet aber Phosphorsäure.

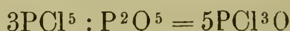

$$PCl^5 : 4H^2O = 5HCl ; H^3PO^4$$
Phosphorsäure

Phosphoroxychloride.

Wenn das Pentachlorid allmählig Wasser aufnimmt, entsteht ein Oxychlorid $PCl^3O = 153,5$


$$PCl^5 : H^2O = 2HCl ; PCl^3O$$

Es wird aus dem Pentachlorid auch mittelst Phosphorsäure- oder Borsäureanhydrid erhalten:


$$3PCl^5 : P^2O^5 = 5PCl^3O$$

Farblose, rauchende Flüssigkeit, V. G. 1,712 bei 0°; erstarrt bei − 1,5°, siedet bei 107°. Gas-V. G. = 76,75.

Ein anderes Oxychlorid $P^2Cl^4O^3$ entsteht aus dem Trichlorid und Stickstoffdioxyd. Flüssig, V. G. 1,58, Siedepunkt 210—215°; ein drittes $PClO^2$ soll aus dem ersten und Phosphorsäureanhydrid entstehen.

Diese Oxychloride verhalten sich gegen Wasser ähnlich dem Pentachlorid.

Oxyde und Säuren des Phosphors.

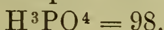
Man kennt:

P^2O^5 Anhydrid der Phosphorsäure.

P^2O^3 Anhydrid der phosphorigen Säure.

Ausserdem giebt es eine Unterphosphorsäure und eine unterphosphorige Säure, von denen keine Anhydride bekannt sind.

Phosphorsäure.



$H^3PO^4 = 98.$

Sie wird durch Erhitzen von Salpetersäure mit allmählig einzutragendem Phosphor bereitet.

Durch Zersetzen von Knochenasche mittelst verdünnter Schwefelsäure erhält man eine kalkhaltige Phosphorsäure (s. Phosphor S. 96). Uebersättigt man dieselbe mit Ammoniak, so schlägt sich der Kalk als Phosphat nieder, und es entsteht eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniak. Nach Abdampfen und Erhitzen des Salzes bleibt (nicht ganz reine) Phosphorsäure zurück.

Aus sehr concentriter Lösung schiesst die Säure in zerfliesslichen Krystallen an, durch Abdampfen erhält man sie als eine in der Hitze geschmolzene Masse, welche zu einem klaren Gase erstarrt. Sie löst sich leicht in Wasser, und die Lösung reagirt und schmeckt stark sauer.

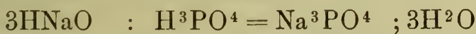
Die Phosphorsäure ist eine trihydrische Säure; ihre normalen Salze sind:

$\acute{R}^3PO^4 \qquad \overset{\prime\prime}{R}^3P^2O^8 \qquad \overset{VI}{R}P^2O^8$

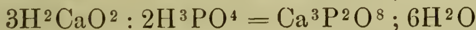
Z. B.:

Na^3PO^4	$Ca^3P^2O^8$	AlP^2O^8
Natronsalz	Kalksalz	Thonerdesalz

Diese Salze bilden sich mithin in folgender Art aus der Säure und der betreffenden Basis:



$3HNaO : H^3PO^4 = Na^3PO^4 ; 3H^2O$



$3H^2CaO^2 : 2H^3PO^4 = Ca^3P^2O^8 ; 6H^2O$



$H^6AlO^6 : 2H^3PO^4 = AlP^2O^8 ; 6H^2O$

Allein es giebt auch Phosphate, welche von dem Wasserstoff der Säure noch eine gewisse Menge enthalten, bei deren Bildung also der Wasserstoff der Phosphorsäure nur theilweise durch ein Metall ersetzt ist. Solcher Salze giebt es zweierlei:

1. $H\acute{R}^2PO^4 \qquad H\overset{\prime\prime}{R}PO^4$

Z. B.:

$HNa^2PO^4 \qquad HCaPO^4$

Sie bilden sich folglich so:



$$2HNaO : H^3PO^4 = HNa^2PO^4 ; 2H^2O$$



$$H^2CaO^2 : H^3PO^4 = HCaPO^4 ; 2H^2O$$

d. h. zu ihrer Bildung haben nur $\frac{2}{3}$ der Basismenge gedient.



$$2. \quad H^2R'PO^4 \qquad H^4R''P^2O^8$$

Z. B.:



$$H^2NaPO^4 \qquad H^4CaP^2O^8$$

Sie bilden sich in folgender Art:

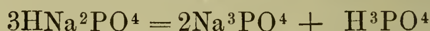


$$HNaO : H^3PO^4 = H^2NaPO^4 ; H^2O$$

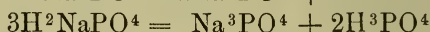


$$H^2CaO^2 : 2H^3PO^4 = H^4CaP^2O^8 ; 2H^2O$$

Man könnte diese Salze als saure Salze betrachten, z. B.:



$$3HNa^2PO^4 = 2Na^3PO^4 + H^3PO^4$$



$$3H^2NaPO^4 = Na^3PO^4 + 2H^3PO^4$$

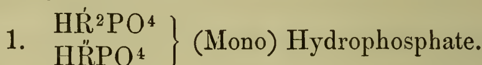
doch sprechen manche Gründe dagegen.

1. Es ist schwer, für diese drei Arten von Phosphaten eine passende Nomenklatur zu finden. Nennt man



H^3PO^4 Trihydrophosphat,

so kann man nennen



1. $\left.\begin{matrix} HR'^2PO^4 \\ HR''PO^4 \end{matrix}\right\}$ (Mono) Hydrophosphate.



2. $\left.\begin{matrix} H^2R'PO^4 \\ H^4R''P^2O^8 \end{matrix}\right\}$ Dihydrophosphate.



3. $\left.\begin{matrix} R'^3PO^4 \\ R''^3P^2O^8 \end{matrix}\right\}$ Anhydrophosphate.

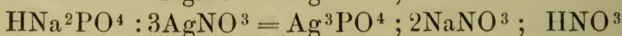
wobei man die Di- und Anhydrophosphate der zweiwerthigen Elemente auf 2 Mol. Säure $= H^6P^2O^8$ bezieht.

Fast nur die Phosphate der Alkalien sind in Wasser löslich.

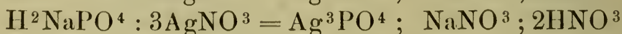
In der Lösung eines phosphorsauren Salzes entsteht durch Silbersalze, z. B. salpetersaures Silber, ein charakteristischer gelber Niederschlag, welcher stets das Anhydrophosphat Ag^3PO^4 ist. Seine Bildung erfolgt aus den drei Salzen des Natrons so:



$$Na^3PO^4 : 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 ; 3NaNO^3$$



$$HNa^2PO^4 : 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 ; 2NaNO^3 ; HNO^3$$



$$H^2NaPO^4 : 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 ; NaNO^3 ; 2HNO^3$$

Die Flüssigkeit ist im ersten Fall neutral, in den beiden anderen dagegen sauer.

Unter den Mineralien giebt es auch basische Phosphate, z. B.:


$Cu^3P^2O^8 + H^2CuO^2$ = Libethenit.

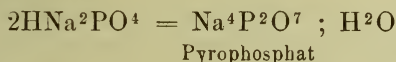

$Cu^3P^2O^8 + 3H^2CuO^2$ = Phosphochalcit.

Erhitzt man Phosphorsäure auf etwa 300°, so bildet sich Wasser und es bleibt eine Phosphorsäure zurück, deren Lösung die Silbersalze weiss fällt. Sie heisst Pyrophosphorsäure und ist $H^4P^2O^7$.


$$2H^3PO^4 = H^4P^2O^7 ; H^2O$$

Man bezeichnet sie als eine Modifikation der Phosphorsäure. Wird ihre Lösung erhitzt, so verwandelt sie sich wieder in gewöhnliche Phosphorsäure. Ihre Salze hingegen sind beständig.

Während diejenigen normalen Phosphate, welche keinen Wasserstoff enthalten, die Anhydrophosphate, durch Erhitzen keine Veränderung erfahren, verwandeln sich die wasserstoffhaltigen, die Hydrophosphate, unter Austritt von Wasser in Pyrophosphate. Z. B. zersetzt sich das Monohydrophosphat des Natriums von 250° ab:


$$2HNa^2PO^4 = Na^4P^2O^7 ; H^2O$$
Pyrophosphat

In Wasser löst sich das Pyrophosphat auf, allein es nimmt dabei nur Krystallwasser auf.

Fällt man seine Lösung durch ein Bleisalz und zersetzt das pyrophosphorsaure Blei durch Schwefelwasserstoff, so wird Pyrophosphorsäure frei.

Die Säure und ihre löslichen Salze geben mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber $Ag^4P^2O^7$.

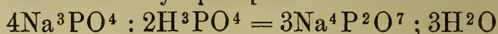
Die normalen Pyrophosphate sind $\overset{\prime}{R}{}^4P^2O^7$ und $\overset{\prime\prime}{R}{}^2P^2O^7$.

Durch Erhitzen mit Wasser auf 300°, durch Kochen mit einer Säure oder durch Schmelzen mit einem Alkali verwandeln sie sich in gewöhnliche Phosphate.

Es giebt ausserdem wasserstoffhaltige (saure) Pyrophosphate, welche durch Erhitzen von Dihydrophosphaten sich bilden Z. B.:


$$2H^2NaPO^4 = H^2Na^2P^2O^7 ; H^2O$$

Wird ein Anhydrophosphat mit Phosphorsäure erhitzt, so entsteht ebenfalls ein Pyrophosphat. Z. B.:



$$4Na^3PO^4 : 2H^3PO^4 = 3Na^4P^2O^7 ; 3H^2O$$

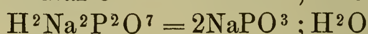
Allein dieses Natronsalz ist gleichwie alle Salze unlöslich. Sie sind also isomere Modifikationen der gewöhnlichen Pyrophosphate.

Erhitzt man Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure stärker, so tritt wiederum Wasser aus, und es bleibt eine Phosphorsäure zurück, deren Lösung Eiweiss fällt. Sie heisst Metaphosphorsäure, HPO^3 und ist eine dritte Modifikation, im freien Zustande in wässeriger Lösung ebenso unbeständig wie die Pyrophosphorsäure.

Auch die frisch bereitete Auflösung des Phosphorsäureanhydrids enthält Metaphosphorsäure. Ihre Salze bilden sich durch Erhitzen sowohl der Dihydrophosphate als auch der wasserstoffhaltigen Pyrophosphate, z. B. das Natronsalz $NaPO^3$:



$$H^2NaPO^4 = NaPO^3 ; H^2O$$



$$H^2Na^2P^2O^7 = 2NaPO^3 ; H^2O$$

Die Salze der Metaphosphorsäure sind $\overset{\prime\prime}{R}PO^3$ und $\overset{\prime}{R}P^2O^6$.

Hier giebt es noch weit mehr isomere Modifikationen, lösliche und unlösliche, alle von gleicher Zusammensetzung.

Erhitzt man Phosphorsäure noch stärker, so wird der grösste Theil in Anhydrid verwandelt.

Phosphorsäureanhydrid P^2O^5 entsteht durch Verbrennen von Phosphor. Weisse lockere Masse, welche schnell Feuchtigkeit anzieht und mit Wasser zunächst Metaphosphorsäure bildet.

Unterphosphorsäure.



$$H^2PO^3 = 81.$$

Phosphor zerfliesst an feuchter Luft allmälig, und es bildet sich eine concentrirte saure Flüssigkeit, welche Phosphorsäure, Unterphosphorsäure und phosphorige S. enthält. Durch Zusatz von essigsaurem Natron krystallisirt schwerlösliches unterphosphorsaures Natron heraus. Indem man aus diesem das Bleisalz

darstellt und dasselbe durch Schwefelwasserstoff zersetzt, erhält man die freie Säure.

Nach gehöriger Concentration eine syrupdicke Flüssigkeit, welche luftbeständig ist. Beim Erhitzen zerfällt sie in phosphorige S. und Phosphorsäure. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Ihre Salze sind R'^2PO^3 und $HR'PO^3$. Das erwähnte schwerlösliche Natronsalz ist von der letzten Art.

Phosphorige Säure.



$H^3PO^3 = 82.$

Entsteht bei der Wirkung von Phosphortrichlorid auf Wasser (S. 99). Durch Abdampfen entfernt man die Chlorwasserstoffsäure.

Krystallisirt, zerfliesst, schmilzt bei 74° und ist giftig. Ihr Verhalten beim Erhitzen wurde beim Phosphorwasserstoff angeführt.

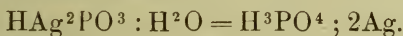
Die phosphorigsauren Salze sind:



HR'^2PO^3 und $HR''PO^3$

Sie enthalten also immer 1 At. Wasserstoff im Molekül.

Die Salze der Alkalien sind leichtlöslich, die übrigen schwer- oder unlöslich. Sie geben mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, welcher schnell braun oder schwarz wird, und dann aus Silber besteht.



$HAg^2PO^3 : H^2O = H^3PO^4 ; 2Ag.$

Phosphorigs. Silber

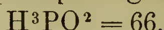
Sie wirken überhaupt, gleich der Säure selbst, reducirend auf manche Metallsalze.

Bei Luftabschluss erhitzt, zersetzen sie sich in Wasserstoff, Pyrophosphat und Phosphormetall.

Ausser den normalen Salzen giebt es auch saure phosphorigsaure Salze.

Phosphorigsäureanhydrid P^2O^3 entsteht als weisser Nebel, wenn Phosphor der Luft ausgesetzt ist (S. 96) oder wenn er bei schwachem Luftzutritt mit fahler Flamme verbrennt. Weisse, flüchtige an der Luft selbstentzündliche Masse.

Unterphosphorige Säure.


$H^3PO^2 = 66.$

Bildet sich beim Erhitzen von Phosphor mit den Lösungen starker Basen (vgl. S. 98). Kocht man Phosphor mit einer Lösung von Baryumhydroxyd, so erhält man unterphosphorigsauren Baryt, aus welchem durch Schwefelsäure die Säure abgeschieden wird.

Die stark concentrirte Lösung erstarrt zu einer blättrigen Krystallmasse. Ihr Verhalten in der Hitze wurde beim Phosphorwasserstoff angeführt. Sie hat viel Aehnlichkeit mit der phosphorigen Säure, sie wirkt reducirend, fällt aus Silbersalzen Silber, allein ihre Salze sind sämmtlich löslich.

Auch die unterphosphorigsauren Salze enthalten stets Wasserstoff. Sie sind:


$H^2\acute{R}PO^2$ und $H^4\acute{\acute{R}}P^2O^4$

Bei Luftabschluss erhitzt, zersetzen sie sich; die Mehrzahl liefert Wasserstoff, Phosphorwasserstoff (in gewissen Fällen auch Wasser) und hinterlässt ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphat.

Arsen.


$As = 75.$


Gas-V. G. $= 150$. Mol. $= As^4 = 300$.

Findet sich als Arsen (gediegen Arsenik), als Schwefelarsen, besonders aber als Arseneisen, Arsennickel und Arsenkobalt und in Form von Schwefelarsenverbindungen (vgl. Nickel und Kobalt).

Durch Erhitzen solcher Arsenmineralien wird das Arsen auf Hütten dargestellt. Im Kleinen reducirt man arsenige Säure durch Erhitzen mit Kohlenpulver.

Silberweisse Krystalle, Rhomboeder, isomorph denen des Antimons und Wismuths (und des Tellurs), die an der Luft bald ihren Glanz verlieren, grau und dann schwarz werden. Spröde; V. G. $= 5{,}72$. Das Arsen verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, falls der Druck nicht verstärkt wird. Sein Dampf hat einen ganz eigenthümlichen Geruch, welcher ein Hauptkennzeichen für dieses Element ist.

Unter gewissen Umständen vendichtet sich der Dampf zu amorphem Arsen, dessen V. G. 4,7 ist.

Das Gas-V. G. des Arsens zeigt dieselbe Anomalie wie das des Phosphors, aber auch hier wird in den gasförmigen Verbindungen V. G. = Atg. angenommen.

Arsenwasserstoff.

$H^3As = 78.$

V. G. = 39.

Man erhält diese Verbindung in Gasform durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Arsenzink oder Arsenzinn, oder durch Behandlung von Arsenkalium mit Wasser.

Farbloses Gas von starkem arsenähnlichem Geruch, durch Kälte oder Druck flüssig. Im höchsten Grade giftig. Es verbrennt an der Luft mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und arseniger Säure. Seine Zusammensetzung ist analog der des Ammoniaks und Phosphorwasserstoffs, denn 1 Vol. Arsengas = 75 und 3 Vol. Wasserstoff = 3 verbinden sich zu 2 Vol. = 78 = 2 · 39.

In der Hitze zersetzt es sich in seine Bestandtheile, wobei amorphes Arsen sich abscheidet. Dieses Verhalten bietet ein vortreffliches Mittel, Arsen selbst in der kleinsten Menge nachzuweisen. Setzt man zu einer Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, aus welcher sich Wasserstoff entwickelt, eine Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure, so bildet sich Arsenwasserstoff. Leitet man das Gas durch eine an einer Stelle erhitzte Glasröhre, so entsteht ein metallgänzender Spiegel von Arsen (Probe von Marsh).

Auch eine feste braune Verbindung, wahrscheinlich H^2As, hat man beobachtet.

Chlorarsen.

Nur das Trichlorid $AsCl^3$, welches sich direkt unter Feuerscheinung bildet, ist bekannt. Eine flüchtige Flüssigkeit, welche mit Wasser Chlorwasserstoff und arsenige S. bildet.

Oxyde und Säuren des Arsens.

Man kennt zwei Säureanhydride, As^2O^3 und As^2O^5, jedoch nur von letzterem die Säure, Arsensäure, H^3AsO^4.

Arsenige Säure (Arsenigsäureanhydrid).



$As^2O^3 = 198$. Mol. $= As^4O^6 = 396$.

Dieser Körper, gewöhnlich weisser Arsenik genannt, wird im Grossen in Arsenikwerken aus Arsenikeisen oder als Nebenprodukt bei der Verhüttung von Silber-, Zinn-, Nickel- und Kobalterzen gewonnen, und zwar durch Erhitzen der Substanzen unter Luftzutritt (Rösten). Die Dämpfe der Säure werden in Kanälen, Röhren und besonderen Condensationsapparaten verdichtet. Das so erhaltene Sublimat (Giftmehl) wird in eisernen Gefässen zum Schmelzen gebracht, in weisses Arsenikglas (weisser Arsenik) verwandelt.

Die arsenige S. erscheint krystallisirt und amorph. Die krystallisirte ist dimorph, regulär und zweigliedrig; und beide Formen finden sich sowohl in der Natur als auch unter den Röstprodukten. Die regulären Krystalle (Oktaeder) haben ein V. G. = 3,7, die zweigliedrigen ein solches von 4,15.

Die krystallisirte arsenige S. schmilzt nur unter verstärktem Druck zu einem durchsichtigen Glase, welches die amorphe Säure darstellt, welches aber mit der Zeit undurchsichtig wird, ja sogar in Krystalle sich verwandelt.

Die arsenige S. schmeckt metallisch und löst sich in Wasser schwer auf. Wenn eine Lösung der amorphen in heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure erkaltet, so bilden sich die Krystalle unter einer Lichtentwickelung.

Ihr Dampf ist geruchlos; sein V. G. ist = 198, ihr Mol. also $= As^4O^6$.

Die arsenige S. wirkt in vielen Fällen reducirend, insofern sie sich in Arsensäure verwandelt. Eine wirkliche Säure ist unbekannt; mit den Basen bildet das Anhydrid wohl Salze, z. B. ein gelbes Silbersalz Ag^3AsO^3, doch sind die meisten leicht zersetzbar. Auch eine schöne grüne Farbe, das Schweinfurter Grün (arsenigsaures und essigsaures Kupfer) gehört hierher.

Sie ist eines der heftigsten Gifte.

Arsensäure.


H^3AsO^4.

Entsteht durch Oxydation der arsenigen S. mittelst Salpetersäure. Schmilzt man salpetersuures Kali oder Natron mit jener, so bilden sich arsensaure Alkalien.

Die Säure krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung; beim Erhitzen zersetzt sie sich in Wasser und das Anhydrid As^2O^5 und dies zerfällt beim Glühen in arsenige S. und Sauerstoff.

Sie ist leicht löslich, stark sauer und gleicht der Phosphorsäure darin, dass sie, trihydrisch wie diese, auch wasserstoffhaltige Salze bildet. So z. B. kennt man drei Natronarseniate:


Na^3AsO^4 Anhydroarseniat.


HNa^2AsO^4 Monohydroarseniat.


H^2NaAsO^4 Dihydroarseniat.

Alle Arseniate sind isomorph den entsprechend zusammengesetzten Phosphaten.

Fast nur die Alkalisalze sind löslich. Mit Silbersalzen geben sie einen braunen Niederschlag von arsensaurem Silber Ag^3AsO^4.

Ob die Säure oder ihre Hydrosalze durch Verlust von Wasser beim Erhitzen ähnliche Modificationen wie die Phosphorsäure bilden, ist nicht erwiesen.

Arsensäure ist viel weniger giftig als arsenige Säure.

Schwefelarsen.

Arsenmonosulfid AsS findet sich als schön rothes zwei- und eingliedrig krystallisirtes Mineral, Realgar.

Auf Hüttenwerken stellt man es durch Schmelzen von arseniger S. mit Schwefel dar, allein die rothe amorphe Masse, rothes Arsenikglas, ist ein Gemenge mit arseniger Säure. Sie dient in der Feuerwerkerei bei der Anfertigung des Weissfeuers.

Arsentrisulfid As^2S^3 findet sich als goldgelbes Mineral, Auripigment, Rauschgelb. Das gelbe Arsenikglas der Hütten, ähnlich dem rothen dargestellt, ist ebenfalls ein Gemenge.

Schwefelwasserstoff schlägt aus einer Lösung von arseniger S. das Trisulfid gelb und amorph nieder.

Es ist das Anhydrid einer unbekannten Sulfosäure und

bildet mit den Sulfobasen Sulfosalze. Unter den Mineralien kommen solche vor; so ist das lichte Rothgültigerz Ag^3AsS^3.

Arsenpentasulfid As^2S^5. — Wird das Trisulfid mit Zusatz von Schwefel in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium aufgelöst, so entsteht ein Sulfosalz des Pentasulfids. Sehr gut krystallisirt das Natriumsalz $Na^3AsS^4 + 9$ aq. Fügt man zu einer Lösung desselben eine Säure, so entsteht ein gelber Niederschlag von Sulfarsensäure H^3AsS^4, welcher durch Erhitzen mit Wasser sich in das Anhydrid As^2S^5 und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Schwefelwasserstoff fällt aus Arsensäure, indem es reducirend wirkt, ein Gemenge von Trisulfid und Schwefel, As^2S^3, S^2.

Die Schwefelverbindungen des Arsens sind schmelzbar und flüchtig, verbrennen an der Luft, und geben hierbei arsenige und schweflige Säure.

Antimon.

Sb = 122 (120?).

Unter den Antimonerzen herrscht das Schwefelantimon (Antimonglanz) vor. Schwefelantimonblei und andere Schwefelantimonmetalle sind gleichfalls nicht selten.

Im Grossen wird es durch Rösten von Schwefelantimon und Schmelzen der Masse mit Kohle und Soda oder durch Zusammenschmelzen von jenem mit Eisen gewonnen, wobei Schwefeleisen entsteht.

Bläulichweiss, stark glänzend, sehr spröde, grossblättrig, in Rhomboedern krystallisirend, welche denen des Arsens und Wismuths isomorph sind, V. G. = 6,7. Schmilzt ziemlich leicht und ist in starker Glühhitze flüchtig. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich und verbreitet einen weissen Rauch von antimoniger Säure.

Es kommt als Regulus Antimonii in den Handel und bildet mit Blei (oder Blei und Zinn) die Legirung der Lettern.

Aus Chlorantimonlösungen scheidet der elektrische Strom ein silberweisses amorphes Antimon vom V. G. 5,78 ab, welches beim Ritzen oder durch einen Schlag unter schwacher Explosion zerspringt.

Antimonwasserstoff.

Wird einer Wasserstoffentwicklung eine Antimonlösung hinzugefügt, so entwickelt sich auch Antimonwasserstoffgas, welches im reinen Zustande noch nicht dargestellt ist. Aehnlich dem Arsenwasserstoff zersetzt es sich in der Hitze, allein das sich abscheidende Antimon unterscheidet sich vom Arsen dadurch, dass es schmelzbar ist und geruchlose Dämpfe bildet.

Chlorantimon.

Antimontrichlorid $SbCl^3$. Es bildet sich direkt unter Feuererscheinung (S. 56) oder indem man Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und durch Destillation zuerst die überschüssige Säure, sodann das Chlorid verflüchtigt.

Es krystallisirt, schmilzt bei 73° und siedet bei 223°. An der Luft raucht es und zerfliesst. Durch Wasser wird es zersetzt, es scheidet sich ein weisses pulveriges Oxychlorid $SbClO$ (Algarothpulver) ab. Auch aus der sehr ätzenden Lösung des Trichlorids in Chlorwasserstoffsäure fällt Wasser dieselbe Verbindung.

Antimonpentachlorid $SbCl^5$ entsteht durch Einleiten von Chlor in das geschmolzene Trichlorid. Gelbe bei — 6° erstarrende Flüssigkeit, welche stark raucht, sich beim Erhitzen in das Trichlorid und Chlor zersetzt und mit Wasser einen Niederschlag von Antimonsäure liefert.

Oxyde und Säuren des Antimons.

Man kennt die Anhydride der

antimonigen Säure Sb^2O^3

und der

Antimonsäure Sb^2O^5

sowie vielleicht die

Antimonsäure H^3SbO^4.

Antimonige Säure.

Anhydrid $= Sb^2O^3 = 292$. Mol. $= Sb^4O^6 = 584$.

Diese Verbindung ist dimorph; sie findet sich regulär als Senarmontit, zweigliedrig als Antimonblüthe, und beide Formen

sind gleich denen der arsenigen Säure. Auch beim Erhitzen von Antimon an der Luft bilden sie sich.

Wird gepulvertes Antimon mit Salpetersäure erhitzt, so scheidet sich antimonige S. krystallinisch ab; durch längere Einwirkung der Salpetersäure entsteht aber auch Antimonsäure. Am reinsten erhält man sie durch Erwärmen des Oxychlorids mit einer Lösung von kohlensaurem Natron.

Das Anhydrid der antimonigen S. ist schmelzbar, flüchtig, Gas-V. G. = 292, und in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich; die Auflösung giebt mit Wasser einen starken Niederschlag von Antimonoxychlorid. Auch in Alkalien löst es sich auf, bildet aber nur wenig beständige Salze. Gegen gewisse Säuren verhält es sich sogar wie ein Basisanhydrid.

Eine wirkliche antimonige S. ist unbekannt.

Seine löslichen Verbindungen wirken brechenerregend, so z. B. das als Arzneimittel wichtige weinsaure Antimonigsäure-Kali (Brechweinstein).

Antimonsäure.

Anhydrid Sb^2O^5.

Durch Erhitzen von Antimon mit salpetersaurem Kali entsteht antimonsaures Kali $KSbO^3$. Erwärmt man dasselbe mit Salpetersäure, so scheidet sich ein weisses Pulver ab, Antimonsäure, H^3SbO^4, welche sich bei 175° in $HSbO^3$ und bei 275° in das Anhydrid Sb^2O^5 verwandelt.

Aus Antimonpentachlorid fällt Wasser ein weisses Pulver, gleichfalls Antimonsäure, jedoch $H^4Sb^2O^7$.

Man hat Grund zu der Annahme, dass diese Körper nicht eigentliche Säuren, sondern Hydrate des Anhydrids seien, dass $H^3SbO^4 = Sb^2O^5 + 3$ aq, $H^4Sb^2O^7 = Sb^2O^5 + 2$ aq. und $HSbO^3 = Sb^2O^5 +$ aq. sei.

Dem antimonsauren Kali entspricht eine Reihe antimonsaurer Salze, $\overset{\prime}{R}SbO^3$ und $\overset{\prime\prime}{R}Sb^2O^6$.

Schmilzt man antimonsaures Kali mit Kaliumhydroxyd, so entsteht ein Salz $K^4Sb^2O^7$, welches jedoch durch Wasser

wieder in $2KSbO^3$ und $2HKO$ zersetzt wird. Einige Chemiker behaupten, dass das hierbei entstehende Kalisalz $H^2K^2Sb^2O^7$ sei. Wäre dies richtig, so würde die Existenz zweier Antimonsäuren $HSbO^3$ und $H^4Sb^2O^7$ angedeutet sein, wenn man aber auch eine Säure H^3SbO^4 annimmt und so die Analogie mit den Modifikationen der Phosphorsäure voraussetzt, so fehlen doch gerade die Salze $\acute{R}^3SbO^4 = \acute{\acute{R}}^3Sb^2O^8$, d. h. diejenigen Antimoniate, welche den gewöhnlichen Phosphaten entsprechen würden.

Das Anhydrid Sb^2O^5 ist ein gelbliches Pulver, welches sich beim Glühen unter Verlust von Sauerstoff in eine weisse intermediäre Verbindung $Sb^2O^3 + Sb^2O^5 = SbO^2$ verwandelt.

Schwefelantimon.

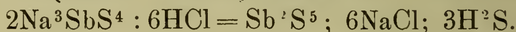
Antimontrisulfid Sb^2S^3 ist der Antimonglanz. Aus dem Gestein ausgeschmolzen, bildet es eine strahlige graue Masse, die im Handel Antimonium crudum heisst. Es hat ein V. G. von 4,6, giebt ein schwarzes Pulver und leitet die Elektricität. Es schmilzt leicht; bei schnellem Abkühlen wird es amorph, hat dann ein V. G. von 4,28, giebt ein braunes Pulver und ist ein Nichtleiter. Fein zertheilt, wie man es aus Lösungen von antimoniger S. durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoff erhält, ist es orangeroth.

An der Luft erhitzt, entwickelt es Dämpfe von antimoniger Säure. Von Wasserstoff wird es in der Hitze zu Antimon reducirt. Ebenso durch Schmelzen mit Eisen (S. Antimon). In Chlorwasserstoffsäure löst es sich beim Erhitzen auf. Es löst sich in den Lösungen der Schwefelalkalien auf, weil es das Anhydrid einer Sulfosäure ist, und bildet Schwefelsalze. Auch in den ätzenden Alkalien ist es auflöslich; hierbei bildet sich neben einem Schwefelsalz auch ein Sauerstoffsalz, z. B. bei Anwendung von HKO neben Schwefelantimonkalium antimonigsaures Kali. Aus solchen Auflösungen kann sich beim Verdünnen und Erkalten Schwefelantimon ausscheiden, welches dann mit antimoniger S. gemengt ist. (Früher als Mineralkermes officinell)

Antimonpentasulfid Sb^2S^5. Digerirt man ein Gemenge des Trisulfids mit Schwefel mit einem Alkali, z. B. Natron, so

scheidet sich schwer lösliches antimonsaures Natron ab und aus der Flüssigkeit krystallisirt ein Natriumantimonsulfid Na^3SbS^4 in gelben Tetraedern.

Die Lösung dieses Salzes giebt mit Säuren einen hellorangerothen Niederschlag von Antimonpentasulfid, welches als Goldschwefel (Sulfur auratum) officiell ist.



$$2Na^3SbS^4 : 6HCl = Sb^2S^5;\ 6NaCl;\ 3H^2S.$$

Es zersetzt sich beim Erhitzen in Trisulfid und Schwefel, löst sich in Schwefelalkalien, da es das Anhydrid einer Sulfosäure ist, aber auch in ätzenden Alkalien auf, wobei wiederum ein Schwefelsalz (Sulfantimoniat) und ein antimonsaures Salz entstehen. Aus allen solchen Auflösungen wird es durch Säuren wieder gefällt.

Wismuth.

Bi = 208.

Findet sich vorzugsweise im freien Zustande (gediegen Wismuth) und wird durch einfaches Ausschmelzen aus dem Gestein oder durch einen reducirenden Schmelzprozess gewonnen.

Krystallisirt in Rhomboederu, isomorph dem Antimon und Arsen, hat ein grossblättriges Gefüge, röthlichweisse Farbe, ein V. G = 9,8, ist spröde und schmilzt schon bei 270°. Beim Erstarren dehnt es sich aus. Es ist in Salpetersäure auflöslich.

Chlorwismuth.

Auf direktem Wege erhält man das Wismuthchlorid $BiCl^3$, welches in seinen Eigenschaften, auch im Verhalten gegen Wasser, dem Antimontrichlorid vollkommen gleicht.

Wismuthoxyde.

Wismuthoxyd Bi^2O^3 entsteht beim Erhitzen von W. an der Luft, so wie durch Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Wismuth. Gelbes Pulver, schmelzbar, durch Wasserstoff oder Kohle sich leicht reducirend.

Wismuthhydroxyd H^3BiO^3 fällt aus der Lösung eines Wismuthsalzes durch ein Alkali als weisses Pulver, welches sich beim Erhitzen in Wasser und das Anhydrid Bi^2O^3 zersetzt.

Wismuthoxydul BiO bildet sich durch die reducirende Wirkung von Zinnoxydul auf Wismuthoxyd. Es ist grau und zerfällt durch Säuren in Wismuth und Wismuthoxyd..

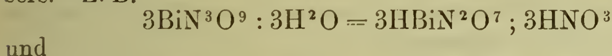
Wismuthsäure. — Durch Einwirkung von Chlor auf Wismuthhydroxyd und Aetzkali und Behandlung des Produkts mit Salpetersäure entsteht Wismuthsäure $HBiO^3$, ein rother Körper, welcher bei 120° sich in das Anhydrid Bi^2O^5 verwandelt, bei 225° in eine intermediäre braune Verbindung BiO^2 und im Glühen in Oxyd übergeht.

Schwefelwismuth.

Durch Zusammenschmelzen beider Bestandtheile entsteht krystallisirtes Bi^2S^3, welches auch als Wismuthglanz vorkommt. Der braunschwarze Niederschlag aus Wismuthauflösungen und Schwefelwasserstoff ist die amorphe Verbindung.

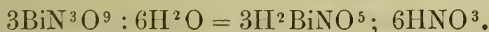
Wismuthsalze.

Salpetersaures Wismuth krystallisirt aus der Auflösung von W. in Salpetersäure und ist BiN^3O^9. In Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung eines basischen Salzes, welches um so basischer ist, je grösser die Menge des Wassers. Z. B.



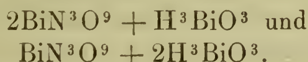
$$3BiN^3O^9 : 3H^2O = 3HBiN^2O^7 ; 3HNO^3$$

und



$$3BiN^3O^9 : 6H^2O = 3H^2BiNO^5 ; 6HNO^3.$$

Diese basischen Salze sind



$$2BiN^3O^9 + H^3BiO^3 \text{ und}$$
$$BiN^3O^9 + 2H^3BiO^3.$$

Viele Wismuthsalze, z. B. das kohlensaure, phosphorsaure W., sind in Wasser unlöslich.

Wismuth dient zur Darstellung leichtflüssiger Legirungen mit Zinn und Blei. Das Oxyd ist ein Bestandtheil mancher Schmelzflüsse (Emaillen). Basisch salpetersaures Wismuth (Magisterium Bismuthi) ist ein Arzneimittel.

Kohlenstoff.

C = 12.

Findet sich im freien Zustande als Diamant und Graphit. Als kohlensaurer Kalk Gebirgsmassen bildend. In allen organischen Verbindungen des Thier- und Pflanzenorganismus und in den fossilen Zersetzungsprodukten derselben (Steinkohlen und Braunkohlen).

Diamant und Graphit sind krystallisirter Kohlenstoff, besitzen aber eine ganz verschiedene Form (Dimorphie des Kohlenstoffs).

Der Diamant krystallisirt regulär, spaltet nach dem Oktaeder, ist meist farblos, durch Glanz und Brechungsvermögen ausgezeichnet, ist der härteste Körper und hat ein V. G. von 3,5. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität. Man findet ihn in losen Krystallen in dem aus der Zerstörung älterer Gesteine entstandenen Schuttlande (Ostindien, Brasilien, Südafrika). Er dient als werthvoller Edelstein und zum Schneiden des Glases.

Der Graphit bildet sechsgliedrige Krystalle, spaltet nach einer Richtung, ist undurchsichtig, schwarz, sehr weich, glänzend, hat ein V. G. von 2,3 und leitet die Elektricität. Er findet sich in Granit, körnigem Kalkstein u. s. w. und dient zur Fabrikation von Bleistiften und Schmelztiegeln. Beim Hochofenprozess bildet sich Roheisen (Kohlenstoffeisen), aus welchem sich unter Umständen ein Theil Kohlenstoff als Graphit ausscheidet (graues Roheisen, Gusseisen). Der natürliche Graphit enthält erdige Beimengungen.

Amorpher Kohlenstoff scheidet sich aus Kohlenstoffverbindungen bei ihrer Zersetzung unter verschiedenen Umständen aus. So entsteht der Russ (Kienruss) aus den Dämpfen organischer Verbindungen bei ihrer unvollständigen Verbrennung. Unterwirft man organische Stoffe der trockenen Destillation, d. h. erhitzt man sie bei Ausschluss der Luft, so zersetzen sie sich, liefern flüchtige Produkte und hinterlassen einen Theil ihres Kohlenstoffes als Kohle.

Hierauf beruht die Verkohlung natürlicher Brennstoffe. Holz giebt Holzkohle, Steinkohlen geben Kokes. Alle solche Kohlen enthalten jedoch die mineralischen Bestandtheile der

organischen Stoffe, welche bei ihrer Verbrennung als Asche zurückbleiben. Nur Substanzen, welche frei davon sind, liefern eine Kohle, welche beim Verbrennen keine Asche zurücklässt. Aber auch abgesehen hiervon ist die amorphe Kohle niemals reiner Kohlenstoff, denn sie enthält noch etwas Sauerstoff und Wasserstoff (Thierkohle auch Stickstoff), welche auch durch wiederholtes Glühen nicht ganz entfernt werden können.

Die Struktur der Kohle hängt von der Natur der organischen Substanzen ab, aus denen sie entsteht. Kohle aus Gasen und Dämpfen bildet ein zartes Pulver. Kohle aus unschmelzbaren Körpern behält die Struktur derselben (K. aus Holz, mageren Steinkohlen oder Knochen); schmilzt der Körper jedoch beim Verkohlen, so ist die Kohle porös, metallglänzend, blasig oder schaumig (K. aus Zucker, aus fetten Steinkohlen).

Der Kohlenstoff ist unschmelzbar und nicht flüchtig. Er ist ein brennbares Element, bildet die Grundlage aller unserer Brennstoffe, und liefert bei vollständiger Verbrennung Kohlensäure. Die Brennbarkeit der verschiedenen Arten des Kohlenstoffs ist eine sehr verschiedene. Diamant verbrennt erst in sehr starker Glühhitze und gewisse Arten Graphit sind noch schwerer verbrennlich. Amorphe Kohle verbrennt leichter, feinzertheilte sehr leicht, ja unter Umständen von selbst.

Nur reiner Kohlenstoff verbrennt ohne Rückstand (Diamant, reiner Graphit), aber die amorphe Kohle hinterlässt Asche, welche Kali, Natron, Kalk, Magnesia etc. enthält, gebunden an Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselsäure u. s. w. Die Knochenkohle enthält phosphorsauren und kohlensauren Kalk, und lässt diese beim Verbrennen als Knochenasche zurück (s. Phosphor).

Manche amorphe Kohle absorbirt Gase und Dämpfe sehr reichlich, deshalb enthält auch gewöhnliche Kohle stets Luft und Wasserdampf in ihrer porösen Masse verdichtet. Auch hat sie das Vermögen, gewisse Stoffe aus Lösungen abzuscheiden, Farbstoffe und riechende Substanzen aus Flüssigkeiten zu entfernen, und liefert ein Mittel, Flüssigkeiten zu klären und zu entfärben. (Kohlenfiltra für Wasser, Knochenkohlenfiltra in Zuckerfabriken, Entfuselung des Branntweins durch Holzkohle). Ueberhaupt wirkt sie fäulnisswidrig.

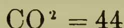
Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff sind ungemein zahlreich. Es sind organische Verbindungen, d. h. solche, welche im lebenden Thier- und Pflanzenorganismus vorkommen, und solche, welche aus diesen durch mannigfache chemische Reaktionen hervorgehen. Es ist für jetzt zweckmässig, alle diese Körper in einem besonderen Theil der Chemie abzuhandeln, und diesen Theil, die organische Chemie, dem unorganischen folgen zu lassen. Da indessen die Oxyde des Kohlenstoffs und einige Kohlenwasserstoffe für die Kenntniss des Verbrennungsprozesses unentbehrlich sind, manche derselben auch auf rein unorganischem Wege sich bilden, so werden sie schon hier ihren Platz finden.

Oxyde des Kohlenstoffs.

Beim Verbrennen von Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen entsteht ein gasförmiger Körper, Kohlensäure oder vielmehr Anhydrid derselben, und indem dieses noch ebensoviel Kohlenstoff aufnimmt, als es enthält, bildet sich gasförmiges Kohlenoxyd, welches brennbar ist und zu Kohlensäure verbrennt.

Kohlensäure.

(Anhydrid der Kohlensäure).



$CO^2 = 44$

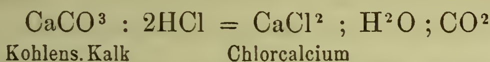
Gas-V. G. = 22.

Ihrer Bildung bei der Verbrennung wurde bereits gedacht. Sie entsteht ferner beim Athmungsprozess und bei der Fäulniss organischer Substanzen.

Sie entwickelt sich an vielen Stellen aus dem Erdinnern, theils für sich, meist aber dem Wasser folgend und verbreitet sich in der Luft. Deshalb enthalten alle Gewässer der Erde Kohlensäure, und aus manchen Quellen entweicht sie bei ihrem Hervortreten in reichem Masse (Kohlensäuerlinge, wie Selters u. s. w.).

Unter den kohlensauren Salzen ist der kohlensaure Kalk als Kalkstein, Marmor, Kreide, in allen sedimentären Bildungen massenhaft und ganze Gebirge bildend, bei weitem das wichtigste.

Zur Darstellung der Kohlensäure übergiesst man ein kohlensaures Salz, z. B. kohlensauren Kalk (weissen Marmor) mit einer Säure.



$$CaCO^3 : 2HCl = CaCl^2 ; H^2O ; CO^2$$

Kohlens. Kalk — Chlorcalcium

Farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack, $1\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft.

Das Gas wird durch starken Druck (bei 0° 35,4 Atm., bei 15° 52 Atm.) flüssig. Die flüssige Kohlensäure hat ein Vol. G. = 0,947 (bei 0°) und dehnt sich durch Erwärmen stärker aus als Gase. Bei ihrem Ausströmen in die Luft wird ein Theil fest, wobei die T. auf – 70° sinkt, und bildet einen schneeähnlichen Körper, welcher langsam verdunstet, und, mit Aether gemischt, die kräftigste Kältemischung liefert.

Wenn sich 1 Vol. Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt, so ändert sich das Vol. nicht. Also enthält 1 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Sauerstoff. Da 1 Vol. jener = 22 und 1 Vol. von diesem = 16, so sind Kohlenstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss 6 : 16 = 3 : 8 verbunden, oder 1 Th. Kohlenstoff bildet $3\frac{2}{3}$ Th. Kohlensäure.

1 Vol. Wasser löst bei 15° 1 Vol. Kohlensäure; unter stärkerem Druck ist das Vol. (annähernd) dasselbe, hat jedoch die dem Druck entsprechende grössere Dichte. Kohlensäurehaltiges Wasser schmeckt und reagirt schwach sauer. Unter höherem Druck gesättigt, verliert es, sobald derselbe aufhört, den Ueberschuss des Gases unter Aufschäumen, eine Erscheinung, welche sowohl die natürlichen Kohlensäuerlinge (z. B. Selters) als auch die durch Gährung bereiteten moussirenden Getränke (Schaumwein, Bier) und die durch Einpressen von Kohlensäure dargestellten (Soda- und Selterswasser, schäumende Limonade) zeigen.

Brennende Körper erlöschen im Gase; eingeathmet wirkt es erstickend. Deshalb ist Vorsicht erforderlich beim Betreten von Räumen, in welchen es sich massenhaft entwickelt, wie z. B. in Gährungsräumen, Brunnen, gewissen Höhlen und Bergwerken.

Aus allen ihren Verbindungen wird die Kohlensäure durch Säuren unter Aufbrausen frei; leitet man das Gas in Kalk- oder Barytwasser, so entsteht ein weisser Niederschlag.

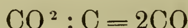
Lässt man ein bestimmtes Luftvolum durch solche Flüssigkeiten strömen, so ergiebt die Menge des Niederschlags den Kohlensäuregehalt der Luft; am besten jedoch bestimmt man die Gewichtszunahme eines gewogenen Kaliapparats.

Die normalen kohlensauren Salze (Carbonate) sind $\acute{R}^2CO^3$ und $\H{R}CO^3$. Hiernach pflegt man die Existenz einer wirklichen Säure H^2CO^3 anzunehmen, welche indessen nicht bekannt ist.

Kohlenoxyd.

$CO = 28$ V. G. $= 14$.

Wenn Kohlensäure mit glühender Kohle in Berührung tritt, entsteht Kohlenoxyd.



$$CO^2 : C = 2CO$$

Aehnlich ist seine Bildung beim Glühen von kohlensaurem Kalk mit Kohlenpulver.

Es entsteht bei der Reduction von Metalloxyden durch Kohle in der Hitze. Man erhält es ferner durch Erhitzen von Oxalsäure für sich oder mit Schwefelsäure.



$$\underset{\text{Oxalsäure}}{H^2C^2O^4} = CO ; CO^2 ; H^2O$$

Beigemengte Kohlensäure beseitigt man, indem man das Gas durch Kalkmilch oder Kalilauge leitet.

Farb- und geruchloses Gas, unter sehr hohem Druck und gleichzeitiger starker Abkühlung flüssig. V. G. genau gleich dem des Stickstoffs. Es verbrennt mit rein blauer Flamme zu Kohlensäure, indem 1 Vol. hierzu $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff erfordert und 1 Vol. Kohlensäure bildet. Also enthält 1 Vol Kohlenoxyd $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff. Die Verbrennung von Kohlenoxyd beobachtet man in Feuerungen, wo die durch Verbrennen von Kohle entstandene Kohlensäure sich durch die glühenden Kohlen in Kohlenoxyd verwandelt, welches durch die einströmende Luft verbrennt.

Kohlenoxyd wirkt schon in geringer Menge erstickend.

In der Glühhitze reducirt es viele Metalloxyde, wobei es sich in Kohlensäure verwandelt.

Mit Chlor verbindet es sich im Sonnenlicht zu gasförmigem Carbonylchlorid (Phosgengas) $COCl^2$, welches sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und Kohlensäure umsetzt.

Kohlenwasserstoffe.

Die Zahl der Kohlenwasserstoffe ist sehr gross und es sind feste, flüssige und gasförmige Körper, sämmtlich organische Verbindungen, und zwar theils natürlich vorkommende, theils künstlich dargestellte.

Wir führen hier nur diejenigen an, welche für die Kenntniss der Brenn- und Leuchtstoffe wichtig sind, nämlich

das Sumpfgas	CH^4
das Aethylen	C^2H^4
das Acetylen	C^2H^2
und das Benzol	C^6H^6

Sumpfgas.

(Grubengas. Methylwasserstoff. Methan.)

$CH^4 = 16$ V. G. $= 8$.

Bildet sich bei der trockenen Destillation und der Fäulniss organischer Stoffe, ist mithin ein Gemengtheil der Gase, welche bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen u. s. w. entstehen, sowie derjenigen, welche sich aus Sümpfen, stehenden Gewässern und Kloaken entwickeln.

In manchen Steinkohlen findet es sich in den Klüften der Kohlen in verdichtetem Zustande eingeschlossen, und dringt beim Oeffnen derselben mit Gewalt heraus, daher Grubengas. Wird das Gemenge des Gases und der Luft durch ein Grubenlicht entzündet, so entsteht eine heftige, verderbliche Explosion (schlagende Wetter). An einzelnen Orten entströmt es, oft begleitet von flüssigen Kohlenwasserstoffen (Steinöl) der Erde (die heiligen Feuer von Baku).

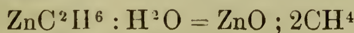
Das Gas ist in allen diesen Fällen nicht rein, sondern von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickgas, Wasserstoffgas begleitet. Annähernd rein gewinnt man es durch Erhitzung von essigsaurem Natron mit Natriumhydroxyd (Aetznatron).



$$NaH^3C^2O^2 : HNaO = Na^2CO^3 ; CH^4$$

Essigs. Natron — Kohlens. Natron

Am reinsten erhält man es bei der Zersetzung von Zinkmethyl durch Wasser.



$$ZnC^2H^6 : H^2O = ZnO ; 2CH^4$$

Zinkmethyl

Farbloses bis jetzt noch nicht condensirtes Gas, im reinen Zustande geruchlos, nahe halb so schwer als Luft (leichter Kohlenwasserstoff). Verbrennt mit bläulicher Flamme. 1 Vol. erfordert 2 Vol. Sauerstoff (also 10 Vol. Luft) und bildet 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf Mithin enthält 1 Vol. Sumpfgas 2 Vol. Wasserstoff. Die Verbrennung des Gemenges erfolgt im Eudiometer mittelst des elektrischen Funkens unter starker Detonation. In schwacher Glühhitze ist es beständig; durch wiederholte elektrische Entladung wird es unter Absatz von Kohle langsam zersetzt. In Wasser ist es kaum löslich.

Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, wohl aber am Licht, und zwar dann zuweilen mit einer Detonation. Durch passende Behandlung mit Chlor entstehen Substitutionsprodukte, in welchen der Wasserstoff durch Chlor ersetzt und unter welchen $CHCl^3$ als Chloroform am bekanntesten ist. Das Endprodukt ist flüssiges Kohlenstofftetrachlorid CCl^4.

Mischt man 1 Vol. des Gases mit 2 Vol. Chlor und entzündet das Gemenge, so wird viel schwarze amorphe Kohle abgeschieden.

Aethylen.

(Elayl. Oelbildendes Gas).

$C^2H^4 = 28.$ V. G. $= 14.$

Findet sich gleichfalls unter den Destillationsprodukten organischer, besonders kohlenstoffreicher Körper, wie fetter Steinkohlen, Harze, Fette, jedoch stets im Gemenge mit Sumpfgas, Wasserstoff u. s. w.

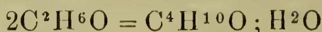
Man stellt es dar durch Erhitzen eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure.



$$C^2H^6O = C^2H^4 ; H^2O$$

Die Schwefelsäure nimmt das Wasser auf.

Gleichzeitig aber erleidet der Alkohol noch eine andere Zersetzung, wodurch sich Aether bildet.



$$2C^2H^6O = \underset{\text{Aether}}{C^4H^{10}O} ; H^2O$$

Später treten noch andere Produkte auf.

Farbloses Gas von schwachem Geruch, genau so schwer wie Stickstoff und Kohlenoxyd, fast so schwer als Luft (schwerer Kohlenwasserstoff). Wird unter starkem Druck und bei — 110°

flüssig. Löst sich wenig in Wasser, wird von rauchender Schwefelsäure absorbirt.

Es brennt mit leuchtender Flamme und zwar bedarf 1 Vol. des Gases 3 Vol. Sauerstoff (15 Vol. Luft) und bildet, im Eudiometer durch den elektrischen Funken entzündet, 2 Vol. Kohlensäure, und 2 Vol. Wasserdampf. Mithin enthält 1 Vol. Aethylen gleich dem Sumpfgas 2 Vol. Wasserstoff. Sein Gemenge mit Sauerstoff ist ein heftig detonirendes Knallgas.

In der Glühhitze zerfällt es in Sumpfgas und Kohle. Verbrennt es bei unvollkommenem Zutritt von Sauerstoff, so wird gleichfalls etwas Kohle abgeschieden.

Gleiche Vol. Aethylen und Chlor verdichten sich zu einer flüssigen, auf Wasser wie Oel schwimmenden riechenden Flüssigkeit, Aethylenchlorid $C^2H^4Cl^2$ (Oel des ölbildenden Gases). Aus Aethylen und Chlor geht gleichfalls eine Reihe chlorhaltiger Produkte hervor, welche in dem festen Kohlenstoffhexachlorid C^2Cl^6 endigt.

Ein Gemenge von 1 Vol. Aethylen und 2 Vol. Chlor verbrennt mit dunkelrothem Licht unter Abscheidung schwarzer amorpher Kohle.

Acetylen.

$C^2H^2 = 26$. V. G. $= 13$.

Begleitet in kleiner Menge die beiden vorhergehenden be der trocknen Destillation organischer Körper und findet sich mithin in Steinkohlengase.

In grösserer Menge entsteht es, wenn Alkohol- oder Aetherdampf durch glühende Röhren strömt.

Sumpfgas verwandelt sich durch elektrische Funken oder starke Glühhitze theilweise in Acetylen. Von besonderem Interesse ist seine Bildung mittelst des elektrischen Flammenbogens zwischen Kohlenspitzen in Wasserstoff. Aus einer Verbindung von Calcium und Kohlenstoff entsteht es durch die Einwirkung des Wassers.

Earbloses Gas von unangenehmem Geruch, welches durch einen Druck von 48 Atm. flüssig wird. Es verbrennt mit leuchtender und stark russender Flamme, ist in Wasser löslich und scheint giftig zu sein. Mit Chlor detonirt es am Licht, und in Silber- und Kupferlösungen erzeugt es Niederschläge.

Benzol.

$C^6H^6 = 78$; Gas-V. G. = 39.

Aus Acetylen entsteht unter dem Einfluss einer nicht bis zum Glühen gesteigerten T. Benzol.

Benzol findet sich unter den Destillationsprodukten gewisser organischer Körper, und zwar zum Theil in den verdichteten flüssigen Stoffen (dem Theer), zum Theil in den Gasen.

Der bei der Destillation von Steinkohlen entstehende Theer ist ein Gemenge sehr vieler Körper. Indem man aus ihm durch Destillation die flüchtigsten (leichte Theeröle) abscheidet, erhält man ein Gemenge, in welchem neben Benzol die homologen Kohlenwasserstoffe Toluol C^7H^8 und Xylol C^8H^{10} enthalten sind. Durch wiederholte fraktionirte Destillation gewinnt man ein für die Praxis geeignetes, freilich nicht reines Benzol.

Das reine Benzol ist eine aromatisch riechende, bei 3° erstarrende Flüssigkeit vom V. G. 0,85, deren Siedepunkt 82° ist. In Wasser löst es sich nicht, wohl aber in Alkohol, während es selbst ein Lösungsmittel für Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, besonders aber für Fette und Harze ist, und deshalb (als Benzin, Fleckwasser) zur Beseitigung der letzteren dient. Es brennt mit stark leuchtender russender Flamme und hat an der Leuchtkraft der Gasflamme wesentlichen Antheil.

Durch Salpetersäure wird es in Nitrobenzol $C^6H^5NO^2$ verwandelt, aus welchem man durch Reduktionsmittel Anilin C^6H^7N erhält, welches auf diese Art im Grossen bereitet wird, um die verschiedenen Anilinfarben darzustellen.

Chlorkohlenstoff.

Die Verbindungen beider Elemente entstehen nicht direkt, sondern stets durch Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe und die chlorhaltigen Substitutionsprodukte derselben.

Man kennt zwei flüssige Verbindungen, CCl^4, bei 78° siedend, und C^2Cl^4, bei 124° siedend, so wie zwei feste krystallisirende: C^2Cl^6, welche bei 160° schmilzt und bei 182° siedet, und C^6Cl^6, bei 226—230° schmelzend.

Sie finden ihren Platz unter den organischen Verbindungen (vgl. Sumpfgas und Aethylen).

Schwefelkohlenstoff.

$CS^2 = 76.$

Gas-V. G. = 38.

Man leitet Schwefeldämpfe über stark glühende Kohle und verdichtet die Dämpfe in gut abgekühlten Vorlagen.

Farblose, durchdringend riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren V. G. 1,292 (bei 0°) und deren Siedepunkt 48° ist. Ist in Wasser unlöslich, löst Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, und viele organische Körper, z. B. Fette auf, erweicht Kautschuk, und findet für solche Zwecke Anwendung.

Schwefelkohlenstoff ist leicht entzündlich, brennt mit blauer Flamme und bildet dabei schweflige Säure und Kohlensäure. Mit Sauerstoff gemengt, stellt der Dampf eine Art Knallgas dar. Zur vollständigen Verbrennung erfordert 1 Vol. des Dampfs 3 Vol. Sauerstoff, und bildet 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. schwefliger Säure. Mithin enthält 1 Vol. des Dampfs 1 Vol. Schwefelgas.

Er wirkt gährungs- und fäulnisswidrig, aber auch giftig.

Kohlenoxysulfid CSO entsteht aus CS^2 und Schwefelsäureanhydrid, ist ein riechendes, in Wasser etwas lösliches Gas.

Schwefelkohlenstoff ist das Anhydrid der Sulfocarbonsäure H^2CS^3, welche mit Sulfobasen eigenthümliche Salze, Sulfocarbonate, bildet.

Cyan.

$C^2N^2 = 52.$

Gas-V. G. = 26.

Durch die Einwirkung von Stickstoff auf Kohle in der Glühhitze entsteht bei Gegenwart von Kalium Cyankalium. So entsteht dieses Salz in Eisenhohöfen. Schmilzt man kohlensaures Kali (Potasche) mit stickstoffhaltigen organischen Körpern (Horn, Leder etc.) oder deren Kohle zusammen, so bildet sich ebenfalls Cyankalium, und in Folge seiner Wirkung auf gewisse Eisenverbindungen verwandelt es sich in Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz), welches fabrikmässig dargestellt und zur Gewinnung blauer Farben (Berlinerblau) benutzt wird. Aus ihm lassen sich viele Cyanverbindungen darstellen.

Erhitzt man Cyanquecksilber, so zersetzt es sich in Quecksilber und Cyangas, welches über Quecksilber gesammelt werden muss.

Farbloses Gas von eigenthümlichem stechendem Geruch, welches bei — 25° bis — 30°, oder durch einen Druck von 5 Atm. bei + 20° flüssig und bei — 40° fest wird. Es ist brennbar mit blaurother Flamme, und zwar verbrennt 1 Vol. des Gases auf Kosten von 2 Vol. Sauerstoff zu 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Kohlensäure. Leitet man es über glühendes Kupferoxyd, so erhält man dasselbe Gasgemenge. Also enthält 1 Vol. Cyan 1 Vol. Stickstoff. Von glühendem Eisen wird es in sich abscheidende Kohle und Stickstoff zersetzt.

In Wasser ist es ziemlich löslich, allein diese Lösung zersetzt sich bald unter Bildung von Produkten, die man zu den organischen Verbindungen zählt.

Cyan ist ein einwerthiges zusammengesetztes Radikal, welches sich gleich dem Clor mit Wasserstoff und mit Metallen zu Salzen, Cyanmetallen, verbindet. In solche Verbindungen tritt es gleichsam als Atom $= CN = Cy = 26$ ein, während das freie Cyan $= C^2N^2 = Cy^2 = 52$ (2 Vol. = 1 Mol.) ist.

Die Cyanverbindungen werden besser bei den organischen abgehandelt. Zu den wichtigsten gehört das Kaliumeisencyanür $4KCy + FeCy^2$ (Blutlaugensalz), das Eisencyanürcyanid $3FeCy^2 + 2Fe^2Cy^6$ (Berliner Blau) und die Cyanwasserstoffsäure HCy (Blausäure).

Anhang zum Kohlenstoff.

Der Verbrennungsprozess.

Jeder Akt einer unter Entwicklung von Wärme und Licht erfolgenden Verbindung der Körper heisst im Allgemeinen Verbrennung. So verbrennt Kalium auf Wasser, Phosphor in Chlor, Kupfer in Schwefeldampf. Im engeren Sinne beschränkt man den Begriff der Verbrennung auf die unter einer Feuererscheinung erfolgende Oxydation, d. h. Verbindung brennbarer Körper mit Sauerstoff.

Wenn ein Körper in Sauerstoff oder in der Luft verbrennen soll, so ist in den meisten Fällen eine gewisse höhere Temperatur nöthig, um die Verbrennung einzuleiten. Schwefel,

Phosphor, Kohle, Eisen verbrennen auf Kosten von Sauerstoff erst, nachdem sie erhitzt worden sind. Ist aber ein solcher Körper fein zertheilt, so verbrennt er weit leichter, ja unter Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur; er ist dann selbstentzündlich (pyrophorisch), wovon Eisen und Kohle vortreffliche Beispiele liefern.

Die an den brennenden Theilen eines Körpers entwickelte Wärme erhitzt die nächstliegenden Theile und die Verbrennung pflanzt sich fort und dauert so lange, bis der brennbare Körper oder der Verbrenner (Sauerstoff) zerzehrt sind.

Ein brennbarer Körper erlöscht:

1. wenn die entwickelte Wärme nicht hinreicht, um die nächstliegenden Theile auf die erforderliche T. zu erhitzen (ein Stück glühender Kohle oder verbrennenden Eisens in der Luft); 2. wenn man ihn mit guten Wärmeleitern (Metallen) in Berührung bringt (brennende Gase brennen nicht durch Drahtnetze hindurch, worauf der Nutzen der Davy'schen Sicherheitslampe in Seinkohlengruben beruht, in denen schlagende Wetter vorkommen); 3. wenn der Zutritt des Sauerstoffs aufgehoben wird, was durch Umgeben mit festen Körpern (Sand, Erde) oder mit nicht brennbaren Gasen (Kohlensäure, schweflige Säure geschieht.

Wasser als Löschmittel wirkt abkühlend und bedeckend.

Ein Körper verbrennt mit Flamme, wenn er gasförmig ist oder beim Verbrennen gasförmig wird oder brennbare Gase bildet, oder wenn die Verbrennungsprodukte gasförmig sind. Flamme ist glühendes Gas. Ueber leuchtende und nicht leuchtende Flamme werden wir weiterhin sprechen.

Verbrennungswärme. — Für wissenschaftliche und technische Zwecke ist es gleich wichtig, zu wissen, wieviel Wärme ein Körper beim Verbrennen entwickelt, und indem man gleiche Gewichtsmengen vergleicht, bezeichnet man die relativen Wärmemengen als ihre Verbrennungswärme oder ihre Heizkraft. Als Gewichtseinheit der Körper wählt man 1 Kilogramm, und nennt diejenige Wärmemenge, durch welche 1 Kilogramm Wasser um 1° erwärmt wird, eine Wärmeeinheit (W. E.) oder Calorie. So hat man für die Verbrennungswärme folgender Elemente in Sauerstoff die beigesetzten W. E. gefunden:

Wasserstoff	34500	zu	Wasser.
Kohlenstoff	8000	„	Kohlensäure.
Phosphor	5950	„	Phosphorsäureanhydrid.
Schwefel	2220	„	schwefliger S.
Eisen	1575	„	Oxydoxydul.
Zink	1300	„	Oxyd.
Kupfer	600	„	Oxyd.

Hieraus folgt zunächst für die beiden wichtigsten Elemente, dass die Verbrennungswärme des Wasserstoffs fast $4\frac{1}{2}$ mal grösser ist als die des Kohlenstoffs.

Berechnet man hieraus diejenige Wärme, welche bei der Verbrennung auf Kosten gleicher Sauerstoffmengen z. B. von 1 Th. frei wird, so erhält man:

Wasserstoff	4312	W. E.
Kohlenstoff	3000	„
Phosphor	4611	„
Schwefel	2220	„
Eisen	4124	„
Zink	5200	„
Kupfer	2400	„

und sieht daraus, dass die Wärmemengen für Kohlenstoff und Wasserstoff nahe $= 1 : 1\frac{1}{2}$ sind. Auch darf man sich nur erinnern, dass 1 Th. Kohlenstoff $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff, 1 Th. Wasserstoff aber 8 Th. Sauerstoff zur Verbrennung bedarf, der Wasserstoff also dreimal so viel Sauerstoff als ein gleiches Gewicht Kohlenstoff, d. h. dass eine und dieselbe Menge Sauerstoff dreimal so viel Kohlenstoff als Wasserstoff verbrennt, und die dabei entwickelte Wärme sich wie $3 \times 8000 : 34500 = 1 : 1{,}4$ verhält.

Unsere Brennmaterialien enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff als brennbare Elemente. Bestehen sie ausschliesslich aus denselben, wie die Kohlenwasserstoffe, so ergiebt sich ihre Verbrennungswärme aus ihrer Zusammensetzung. Bestehen sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wie Holz, Steinkohlen, Alkohol u. s. w., so berechnet man die Verbrennungswärme gleichfalls aus ihrer Zusammensetzung.

Für praktische Zwecke bestimmt man die Verbrennungswärme oder Heizkraft, indem man eine gegebene Menge des Brennstoffs unter einem Dampfkessel verbrennt und ausmittelt,

wieviel Wasser hierdurch in Dampf (von bestimmter T. und Spannkraft) verwandelt wird.

Verbrennungstemperatur. — Sie lässt sich aus der Verbrennungswärme berechnen unter der Voraussetzung, dass von der frei werdenden Wärme nichts durch Leitung und Strahlung verloren geht; sie ist die in Temperaturgraden ausgedrückte Verbrennungswärme, dividirt durch das Produkt aus dem Verbrennungsprodukt und der specifischen Wärme desselben.

So z. B. ist sie für Kohlenstoff bei seiner Verbrennung in Sauerstoff

$$\frac{8000^\circ}{3\frac{2}{3} \times 0,2} = 10911^\circ$$

wenn 1 Th. Kohlenstoff $3\frac{2}{3}$ Th. Kohlensäure bildet und die sp. W. derselben $= 0,2$ ist.

Bei der Verbrennung in Luft steigt die T. weniger hoch, weil der Stickstoff einen Theil der Wärme aufnimmt. Da die Luft Sauerstoff und Stickstoff in dem Gewichtsverhältniss $23 : 77 = 1 : 3\frac{1}{3} = 2\frac{2}{3} : 8\frac{8}{9}$ enthält, so werden beim Verbrennen von 1 Th. Kohlenstoff $3\frac{2}{3}$ Th. Kohlensäure gebildet und $8\frac{8}{9}$ Th. Stickstoff abgeschieden, dessen sp. W. $= 0,24$ ist. Deshalb ist die Verbrennungstemperatur

$$\frac{8000^\circ}{3\frac{2}{3} \times 0,2 + 8\frac{8}{9} \times 0,24} = 2791^\circ$$

Mithin ist jene in Sauerstoff viermal grösser.

Bei der Verbrennung von 1 Th. Wasserstoff auf Kosten von 8 Th. Sauerstoff werden 9 Th. Wasser gebildet, welche als Dampf erscheinen. Da 1 Th. Wasser von 100° zu seiner Verwandlung in Dampf von 100° soviel Wärme nöthig hat, dass dadurch dieselbe Wassermenge um 536,5° erhitzt werden könnte, und die sp. W. des Wasserdampfs $= 0,475$ ist, so ist die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs in Sauerstoff

$$\frac{34500^\circ - 9 \times 536,5^\circ}{9 \times 0,475} = 6941^\circ$$

Es ist also die Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffs in Sauerstoff $1\frac{1}{2}$ mal grösser als die des Wasserstoffs (d. h. gleicher Mengen).

Chemische Natur der Brennmaterialien. — Die gewöhnlichen Brenn- und Leuchtstoffe sind

1. wesentlich Kohlenstoff. Holzkohle, Koke (Kohle der Steinkohlen).

2. Kohlenwasserstoffe, und zwar feste, wie Paraffin; flüssige, wie Steinöl, Theeröle, und gasförmige, wie Sumpfgas, Aethylen etc. im Leuchtgas.

3. Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar feste, wie Holz, Torf, Braun- und Steinkohlen, feste Fette, und flüssige, wie flüssige Fette, Alkohol etc.

In gasförmigen Brenn- und Leuchtstoffen kommen Wasserstoff und Kohlenoxyd hinzu.

Die Produkte der vollständigen Verbrennung sind Kohlensäure und Wasser; bei unvollständiger Verbrennung scheidet sich ein Theil Kohlenstoff als Russ ab.

Die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe sind flüchtig, und deshalb an und für sich brennbar, wiewohl in verschiedenem Grade je nach ihrer Flüchtigkeit. Die sauerstoffhaltigen sind zum Theil flüchtig, wie z. B. Alkohol, grösstentheils aber nicht. Diese zersetzen sich in der Hitze, liefern brennbare Gase, und diese sind es, welche brennen. Dies gilt von Holz, Braun- und Steinkohlen, Fetten u. s. w.

Holz besteht aus Holzfaser, Wasser (im Mittel 20 pCt.) und Aschenbestandtheilen (etwa 1 pCt.) und 100 Th. Holzfaser sind annähernd = 50 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff und 44 Sauerstoff. Da $\frac{44}{8} = 5{,}5$ und $6 - 5{,}5 = 0{,}5$, so enthält die reine Holzsubstanz neben 50 pCt. Kohlenstoff noch 0,5 pCt. Wasserstoff, welcher durch hinzutretenden Sauerstoff verbrennt (disponibler Wasserstoff). Die Verbrennungswärme oder Heizkraft des Holzes ist etwa $\frac{2}{5}$ von der des Kohlenstoffs, im Mittel 3200 W. E.

Wird Holz bei Luftausschluss erhitzt, so bilden sich zahlreiche flüchtige Zersetzungsprodukte, von welchen ein Theil gasförmig bleibt, und aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und Wasserstoff besteht. Ein Theil verdichtet sich zu zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, einer leichteren, welche hauptsächlich aus Wasser besteht, sauer reagirt, weil sie Essigsäure enthält (daher Holzessig genannt), ausserdem aber noch andere organische Verbindungen, wie Methylalkohol (Holzgeist), Aceton u. s. w. und einer schwereren, zuletzt schwarzen, dickflüssigen,

dem Holztheer, einem höchst complicirten Gemenge von Stoffen, unter denen Benzol, Kreosot, Paraffin etc. sich auszeichnen.

Der Rückstand von der trocknen Destillation des Holzes ist die Holzkohle, ein wichtiges Brennmaterial, welches stets noch etwas Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Sie wird im Grossen in Meilern oder Oefen dargestellt.

Torf ist veränderte Pflanzenmasse, oft reich an Wasser und erdigen Beimengungen. Die reine organische Torfsubstanz besteht aus 60 pCt. Kohlenstoff, 6 Wasserstoff und 34 Sauerstoff, und enthält also $1\frac{3}{4}$ pCt. disponiblen Wasserstoff.

Fossile Kohlen heissen die in früheren Perioden entstandenen Umwandlungsprodukte von Pflanzen, welche lagerartig in Gebirgsschichten vorkommen. Die in der Tertiärformation vorhandenen heissen Braunkohlen, die älteren Lettenkohle und die ältesten in der Steinkohlenformation enthaltenen sind eben die Steinkohlen. Braun- und Steinkohlen sind von sehr wechselnder Zusammensetzung; nach Abzug von Wasser und erdigen, uneigentlich Asche genannten Theilen, enthält die organische Substanz der Braunkohlen 65 bis 75 pCt. Kohlenstoff gegen etwa 5 pCt. Wasserstoff, so dass der disponible Wasserstoff 1—3 pCt beträgt. Die Steinkohlensubstanz besteht unter gleichen Umständen aus 75 bis 85 pCt. Kohlenstoff gegen 5 pCt. Wasserstoff, dessen disponibler Theil 3—4 pCt. ausmacht. Ausserdem enthalten alle fossilen Kohlen etwas Stickstoff. Gewisse Braun- und Steinkohlen sind fast genau gleich zusammengesetzt.

Alle Braun- und Steinkohlen enthalten Gase eingeschlossen, die aus Stickstoff, Sumpfgas, Kohlensäure bestehen. An der Luft erleiden sie eine Veränderung, indem der Sauerstoff oxydirend wirkt, wodurch ihr Gewicht und ihr Gehalt an disponiblem Wasserstoff abnimmt.

Manche Steinkohlen brennen mit blauer Flamme; sie heissen Sandkohlen oder magere Steinkohlen; manche geben eine leuchtende Flamme: fette Steinkohlen oder Backkohlen, weil sie beim Erhitzen schmelzen. Es sind dies die kohlenstoffreicheren.

Die Verbrennungswärme oder Heizkraft der fossilen Kohlen ist je nach ihrem Wassergehalt, den erdigen Beimengungen und der Zusammensetzung ihrer Substanz verschieden. Durch Ver-

suche hat man die Verdampfungswärme bestimmt, d. h. wieviel Wasser durch Verbrennen von 1 Th. (Kilogr.) in Dampf verwandelt wird. Für die reine organische Substanz ergiebt sich:

1	Kilogr. Holz	8,5	Kilogr.
1	„ Steinkohle	12—18	„

Aeusserst wichtig ist das Verhalten der Steinkohlen bei der trocknen Destillation. Auch sie geben gasförmige Zersetzungsprodukte, welche denen des Holzes ähnlich sind, bei Backkohlen aber auch Aethylen und andere kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe enthalten, in Folge deren sie mit leuchtender Flamme brennen (Leuchtgas). Der wässrige Theil der flüssigen Produkte enthält Ammoniak und reagirt deshalb alkalisch. Der Steinkohlentheer ist eine Fundgrube zahlreicher, wichtiger Verbindungen, er enthält 14 flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, worunter Benzol C^6H^6, Toluol C^7H^8, Xylol C^8H^{10}, Cumol C^9H^{12}, Naphtalin $C^{10}H^8$; ferner eine Anzahl sauerstoffhaltiger Körper, z. B. Phenol (Carbolsäure) C^6H^6O, endlich 12 aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehende basische Ammoniakderivate, vor allem Anilin C^6H^7N. Die zurückbleibende Kohle heisst Koke; sie ist bei Backkohlen sehr porös und metallglänzend. Die Verkokung der Steinkohlen erfolgt in Retorten oder Oefen.

Apparate zur Erzeugung höherer Temperaturen. — Für wissenschaftliche Zwecke bedient man sich verschiedenartiger Lampen, welche mit Alkohol oder Leuchtgas gespeist werden, ferner der Windöfen, in denen Holzkohlen oder Kokes brennen. Mitunter wendet man Gasgebläse oder Gebläseöfen an. Auch das Löthrohr dient für Versuche im Kleinen.

Technische Apparate sind Oefen verschiedener Art, und zwar entweder Schacht- oder Flammöfen, in denen natürlicher Luftzug herrscht oder ein Gebläse Luft einströmen lässt.

Leuchtstoffe. — Ein glühender Körper strahlt Licht aus, und zwar das Maximum bei der T., welche man als Weissglühen bezeichnet. Kalk im Knallgasgebläse, Kohle im elektrischen Flammbogen, schmelzendes Platin, verbrennendes Magnesium verbreiten intensives Licht.

Eine Flamme entsteht, wenn Gase glühend werden (S. 127). In jeder Flamme ist die T. am Rande und an der Spitze am

höchsten, d. h. da, wo die Verbrennung auf Kosten des hinzutretenden Sauerstoffs erfolgt. Eine leuchtende Flamme ist eine solche, in welcher ein fester Körper im weissglühenden Zustande sich befindet, und dieser Körper ist in unseren Flammen feinzertheilte Kohle, welche durch die Zersetzung gasförmiger Kohlenstoffverbindungen im Innern der Flamme ausgeschieden wird, weshalb solche Flammen beim Einsenken eines festen Körpers Russ absetzen. Aus gleichem Grunde ist die Flamme der kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe: Aethylen, Benzol, Acetylen leuchtend.

Die Leuchtkraft der Flamme hängt von der richtigen Zufuhr an Luft ab. Ist diese zu gering, so ist die Flamme russend, röthlich, ist sie zu gross, so verliert die Flamme ihre Leuchtkraft. Daher der Nutzen der Zuggläser (Cylinder) unserer Lampen, daher aber auch die Benutzung des Leuchtgases in Lampen, in welchen es mit Luft gemischt, mit blauer Flamme brennt und somit zum Erhitzen dient.

Leuchtgas wird vorzugsweise aus Steinkohlen (Backkohlen) dargestellt, und verdankt seine Leuchtkraft einem Gehalt an Aethylen, Acetylen, Benzoldampf u. s. w. Fette und Harze liefern ein noch besseres, jedoch zu theures Leuchtgas und selbst Holz giebt ein gutes Leuchtgas, wenn die Theerdämpfe durch die Hitze gleichzeitig zersetzt werden. Flüssige Fette (fette Oele) werden in Lampen gebrannt, und feste Fette (Talg, Wachs) und die aus ihnen dargestellte Stearinsäure sind das Material der Kerzen. Vorzüglich aber ist das Steinöl (Petroleum) als Leuchtmaterial wichtig geworden, ein natürlich vorkommendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n+2}, aus denen man die flüchtigsten und die am wenigsten flüchtigen entfernt. Auch das Paraffin, ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe, theils in der Natur vorkommend, theils unter den Destillationsprodukten von Holz, Torf, Braunkohle vorhanden, hat Verwendung zu Kerzen gefunden.

Der Brennwerth eines Leuchtmaterials ergiebt sich aus der Lichtstärke und der verbrauchten Menge, d. h. dem Preise des Stoffs.

Bor.

B = 11.

Amorphes Bor erhält man durch Erhitzen von Borsäureanhydrid oder von Borfluorkalium mit Kalium als braunes unschmelzbares Pulver, welches an der Luft verbrennt.

Krystallisirtes Bor entsteht durch Schmelzen des amorphen mit Aluminium und Behandeln der Masse mit Wasser, Alkalien und Säuren. Es bleibt in Form viergliedriger Krystalle zurück, welche in Härte und Glanz dem Diamant nahe kommen und ein V. G. = 2,68 haben. Allein diese Krystalle enthalten stets Aluminium. Sie sind unverbrennlich und werden von Säuren nicht angegriffen.

Eine Verbindung von Bor und Wasserstoff ist nicht bekannt.

Borsäure.

Anhydrid = B^2O^3 = 70.

Heisse Wasserdämpfe, welche aus der Erde strömen, führen an einigen Orten neben Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. Borsäure mit sich. Dies ist z. B. in den toskanischen Maremmen, auf Volcano und in Californien der Fall. Auch borsaure Salze finden sich, insbesondere borsaures Natron (Borax) in Flüssen und Seen gelöst und daraus krystallisirend (Tibet, Californien) und borsaurer Natron-Kalk (Boronatrocalcit) in Nord- und Südamerika, sowie borsaure Magnesia-Chlormagnesium (Boracit und Stassfurthit) in der Nähe von Salzlagern; die Quelle aller dieser Verbindungen ist wahrscheinlich der Turmalin, ein borhaltiges Silicat der älteren Gesteine.

Die grösste Menge Borsäure wird in Toscana gewonnen. Man leitet die heissen Dämpfe in Wasserbassins und concentrirt die Flüssigkeit dadurch, dass man die heissen Dämpfe unter die langen, schmalen Pfannen leitet. Die krystallisirende rohe Borsäure wird (in England) mittelst Soda auf Borax verarbeitet.

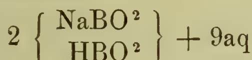
Versetzt man eine heisse Lösung von Borax mit einer Säure, so krystallisirt Borsäure heraus.

Weisse, fettig sich anfühlende Krystallblättchen von schwa-

chem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen ihrer Lösung verflüchtigt sich ein Theil. Ihre Lösung in Alkohol brennt mit grüner Flamme.

Krystallisirte Borsäure ist H^3BO^3 oder $B^2O^3 + 3H^2O$; bei 100° wird sie zu $HBO^2 = B^2O^3 + H^2O$ und in stärkerer Hitze zu Anhydrid, welches zu einem klaren Glase schmilzt.

Sie ist eine schwache Säure und giebt mit den Basen zahlreiche Sättigungstufen, unter welchen $\acute{R}BO^2$ und $\acute{R}^2B^4O^7$ hervortreten. Zu den letzteren gehört der Borax $Na^2B^4O^7 + 10aq$, welcher vielleicht als



$$2\left\{\begin{matrix} NaBO^2 \\ HBO^2 \end{matrix}\right\} + 9aq$$

zu betrachten ist.

Chlorbor.



$BCl^3 = 117,5.$

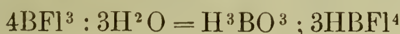
Direkt oder durch Erhitzen von Borsäureanhydrid und Kohle in Chlor, oder aus jenem und Phosphorpentachlorid bei 140°. Rauchende Flüssigkeit, V. G. 1,35, bei 17° siedend, Gas-V. G. 58,75. Zersetzt sich mit Wasser zu Borsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Fluorbor.



$BFl^3 = 68.$

Entwickelt sich gasförmig beim Erhitzen von Borsäureanhydrid, Fluorcalcium und Schwefelsäure. Raucht an der Luft, hat ein V. G. = 34, und zersetzt sich mit Wasser:



$$4BFl^3 : 3H^2O = H^3BO^3 ; 3HBFl^4$$

Letztere, die Borfluorwasserstoffsäure, erhält man auch durch Auflösen von Borsäure in Fluorwasserstoffsäure:



$$H^3BO^3 : 4HFl = HBFl^4 ; 3H^2O$$

Diese Säure bildet mit Basen eigenthümliche Salze, Borfluormetalle, unter denen das Borfluorkalium $KBFl^4$ sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Silicium (Kiesel).

$Si = 28.$

Amorphes Silicium wird durch Erhitzen von Kieselsäure oder von Kieselfluorkalium mit Kalium erhalten.



$$K^2SiFl^6 : 4K = Si ; 6KFl$$

Kieselfluorkalium Fluorkalium

Braunes Pulver, an der Luft erhitzt, zu Kieselsäure verbrennend, nur in Fluorwasserstoffsäure und in Alkalien auflöslich.

Krystallisirtes Silicium gewinnt man durch Schmelzen von Kieselfluorkalium mit Zink und Natrium; es bleibt nach Behandlung der Masse mit Salpetersäure zurück. Schwarze, glänzende reguläre Krystalle, deren V. G. 2,4 ist, unverbrennlich, in hoher T. schmelzend, in Säuren unauflöslich.

Siliciumwasserstoff.

$H^4Si = 32.$

Bildet sich beim Behandeln einer Legirung von Silicium und Magnesium mit Chlorwasserstoffsäure, sowie bei der Elektrolyse einer Chlornatriumlösung, wenn der positive Pol aus siliciumhaltigem Aluminium besteht. Das sich entwickelnde Gas enthält in beiden Fällen viel freien Wasserstoff und ist selbstentzündlich. Im reinen Zustande lässt es sich darstellen, wenn die Verbindung $HSiCl^3$ (Siliciumchloroform) durch Alkohol in $H(C^2H^5)^3SiO^3$ verwandelt und dies mit Natrium erhitzt wird. Das reine Gas ist an sich nicht selbstentzündlich. Beim Verbrennen bilden sich Wasser und Kieselsäure. Durch Erhitzen zerfällt es unter Abscheidung von braunem Silicium. Es lässt sich bei — 1° und 100 Atm. Druck zu einer Flüssigkeit verdichten.

Kieselsäure.

Anhydrid $= SiO^2 = 60.$

Von ausserordentlicher Verbreitung im Mineralreiche, theils im freiem Zustande, als Quarz, theils in Form kieselsaurer Salze (Silicate), unter denen Feldspath, Glimmer, Granat,

Chlorit, Turmalin u. s. w. die Masse der krystallinischen Gesteine bilden. Auch die Gewässer enthalten Kieselsäure in Auflösung, und aus ihnen geht sie in den Organismus von Pflanzen und Thieren über.

Der Quarz ist durch seine Krystallform sehr ausgezeichnet, welche sechsgliedrig tetartoedrisch ist; seine Krystalle sind enantiomorph, rechte oder linke, und demgemäss zeigen sie Circularpolarisation, sind rechts- oder linksdrehend. Quarz hat ein V. G. von 2,6 und findet sich in sehr mannichfachen, oft durch Beimischungen gefärbten und seit langem durch Trivialnamen unterschiedenen Abänderungen (Bergkrystall, Amethyst, Rauchtopas, Chalcedon, Achat, Karneol, Feuerstein u. s. w.). Durch ein Bindemittel verkittet, bilden Quarzkörner die Sandsteine der sedimentären Formation, lose aber erscheinen sie als Sand, den Boden der Ebenen, der Flüsse, Seen und des Meeres bildend. Sandsteine und Sand sind aus der mechanischen und chemischen Umwandlung älterer quarzhaltiger krystallinischer Gesteine, z. B. des Granits entstanden. Viel seltener als der Quarz ist eine andere krystallisirte Modifikation der Kieselsäure, der Tridymit (Asmanit). Die Kieselsäure ist also dimorph.

Im krystallisirten Zustande ist die Kieselsäure unauflöslich in Wasser und in Säuren, ausgenommen Fluorwasserstoffsäure (S. 68). Stark geglüht, verwandelt sich Quarz in Tridymit. Er schmilzt nur in sehr hoher T., z. B. vor dem Knallgasgebläse, zu einem Glase, d. h er wird zu amorpher Kieselsäure.

Auch in der Natur findet man amorphe Kieselsäure, welche den Namen Opal führt und aus der Zersetzung von Silicaten durch kohlensäurehaltige Wasser entstanden ist. Amorphe Kieselsäure ist einfachbrechend, hat ein V. G. von 2,2 und wird durch Zersetzung eines Silicats mittelst einer Säure erhalten. In der Lösung von kieselsaurem Kali oder Natron (Wasserglas) entsteht dadurch ein gallertartiger Niederschlag, auch viele unlösliche Silicate werden durch Erhitzen mit einer Säure zersetzt und in Folge der Abscheidung von Kieselsäure verwandelt sich das Ganze in eine Gallerte. Unzersetzbare Silicate, gleichwie Quarz, werden fein gepulvert, mit kohlensaurem Natron geschmolzen; behandelt man dann die Masse

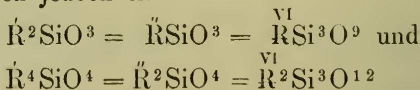
mit Wasser und einer Säure, so wird aus ihr die Kieselsäure gleichfalls in Gallertform ausgeschieden. Eine eingetrocknete Kieselgallerte ist auch der Opal.

Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet die amorphe Kieselsäure ein lockeres weisses Pulver. Sie ist in den Lösungen von reinen und kohlensauren Alkalien auflöslich. Durch starkes Glühen verwandelt sie sich in die Tridymitmodification.

Bei der Zersetzung von Silicaten bleibt stets ein Theil Kieselsäure gelöst. Deshalb findet sie sich in fast allen Gewässern, und so gelangt sie in die Pflanzen und Thiere. Die Asche der Pflanzen enthält deshalb immer Kieselsäure, besonders in den Gräsern, deren Heu und Stroh beim Verbrennen eine kieselsäurereiche Asche zurücklässt. Die Kieselschalen der Infusorien u. s. w. bestehen aus amorpher Kieselsäure. Als Versteinerungsmaterial von Holz erscheint ebensowohl Opal als auch Quarz.

Eigentliche Kieselsäure ist unbekannt, denn wiewohl der Opal beim Erhitzen Wasser giebt, so beträgt die Menge desselben doch bald mehr, bald weniger (sie schwankt zwischen 0,1 und 14 pCt. bei verschiedenen Opalen). Auch die lufttrockene künstlich dargestellte Kieselsäure giebt beim Erhitzen Wasser, allein je nach Umständen 15 bis 45 pCt., so dass man nur an lockere Hydrate $SiO^2 + xaq$ mit hygroskopischem Wasser zu denken hat.

Die sehr zahlreichen natürlichen und die künstlichen Silicate erscheinen als verschiedene Sättigungsstufen der Kieselsäure, die zahlreichsten jedoch sind



$$\overset{\prime}{R}{}^2SiO^3 = \overset{\prime\prime}{R}SiO^3 = \overset{VI}{R}Si^3O^9 \text{ und}$$
$$\overset{\prime}{R}{}^4SiO^4 = \overset{\prime\prime}{R}{}^2SiO^4 = \overset{VI}{R}{}^2Si^3O^{12}$$

Jene heissen Bisilicate, diese Singulosilicate. Ein Beispiel jener ist die als Augit bezeichnete Gruppe von Mineralien, deren Glieder aus $CaSiO^3$, $MgSiO^3$, $FeSiO^3$ bestehen. Zu den Singulosilicaten gehört beispielsweise der Olivin, welcher Mg^2SiO^4 und Fe^2SiO^4 enthält.

Bei der Analogie von Kohlenstoff und Silicium, welche sich in der analogen Zusammensetzung ihrer Verbindungen, z. B. in den Säureanhydriden CO^2 und SiO^2 ausspricht, und mit Rücksicht darauf, dass die normalen Carbonate $\overset{\prime}{R}{}^2CO^3$

$= \overset{''}{R}CO^3$ sind (S. 120), nennen wir die Bisilicate normale oder einfache, die Singulosilicate halb-kieselsaure Salze, und denken uns als hypothetische Kieselsäure eine Verbindung H^2SiO^3.

Es giebt Verbindungen von Si, H und O, die, obwohl wissenschaftlich sehr interessant, doch noch wenig bekannt sind.

Chlorsilicium.

Siliciumtetrachlorid $SiCl^4 = 170$. Durch Verbrennen von Silicium in Chlor oder durch Glühen von Kieselsäure und Kohle in Chlor entstehen Dämpfe, welche sich zu einer an der Luft rauchenden Flüssigkeit vom V. G. 1,5 verdichten, die bei 58° siedet, und deren Gas-V. G. 85 ist. Durch Wasser wird sie zersetzt, indem sich Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure bilden.

Aus einem Gemisch ihres Dampfs und Wasserstoff, welches man durch ein glühendes Rohr treibt, oder bei schwachem Erhitzen von Silicium in Chlorwasserstoffgas entsteht $HSiCl^3$, Siliciumchloroform, welches flüchtiger als das Tetrachlorid ist und zur Darstellung von Siliciumwasserstoff dient.

Durch Erhitzen von Silicium im Dampf des Tetrachlorids entsteht ein Trichlorid, Si^2Cl^6, eine bei 146° siedende Flüssigkeit.

Ausserdem kennt man mehrere Oxychloride des Siliciums.

Fluorsilicium.

Bis jetzt ist nur das Tetrafluorid $SiFl^4 = 104$ bekannt. Es bildet sich durch Auflösen von Kieselsäure in Fluorwasserstoffsäure.

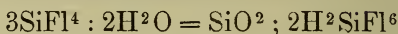


$$SiO^2 : 4HFl = SiFl^4 ; 2H^2O$$

Vgl. S. 137.

Gewöhnlich stellt man es dar durch Erhitzen von Fluorcalcium (Flussspath) und Schwefelsäure mit Kieselsäure (Sand) oder einem Silicat (Glaspulver). Farbloses, an der Luft rauchendes Gas vom V. G. 52. Auf seiner Bildung beruht das Aetzen des Glases durch Fluorwasserstoff und die Anwendung dieser Säure zur Analyse von Silicaten.

Leitet man Fluorsilicium in Wasser, so scheidet sich Kieselsäure in Gallertform ab, und die saure Flüssigkeit enthält Kieselfluorwasserstoffsäure:



$$3SiFl^4 : 2H^2O = SiO^2 ; 2H^2SiFl^6$$

Die Säure H^2SiFl^6 ist das Analogon der wahren Kieselsäure H^2SiO^3. Sie greift Glas nicht an, zerfällt aber beim Verdunsten oder Erwärmen theilweise, der Formel $2HFl + SiFl^4$ entsprechend.

Mit den Basen bildet sie schöne krystallisirende Kieselfluormetalle, von denen die alkalischen, z. B. Kieselfluorkalium K^2SiFl^6 sehr schwer löslich sind. Dasselbe gilt vom Baryumsalz $BaSiFl^6$.

Titan.

Ti = 48.

Kommt in verschiedenen Mineralien, z. B. im Rutil, im Titanit und im Titaneisen vor.

Es wird durch Erhitzen von Titanfluorkalium mit Kalium als schwarzes Pulver erhalten.

Titansäure TiO^2 (Anhydrid) findet sich in Gestalt von drei verschiedenen Mineralien, von denen der Rutil das häufigste, der Anatas und Brookit viel seltener sind. Sie ist also trimorph. Künstlich und im amorphen Zustande erhält man sie, wenn man ein titanhaltiges Mineral mit saurem schwefelsaurem Kali schmilzt, die Masse mit kaltem Wasser auszieht und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, wodurch sie gefällt wird. Sie bildet dann ein weisses Pulver. Auch durch Ammoniak wird sie gefällt. Nach dem Glühen ist sie nur in Schwefelsäure auflöslich.

Titansäure ist der Zinnsäure sehr ähnlich und hat gleich dieser mehrere Modifikationen, welche sich durch ihr Verhalten zu Reagentien unterscheiden.

Titanchlorid $TiCl^4$ entsteht durch Glühen von Titansäure und Kohle in Chlor, und ist eine rauchende Flüssigkeit, den Chloriden des Siliciums und Zinns höchst ähnlich. Durch Einwirkung von Wasserstoff in der Hitze entsteht daraus ein festes violettes Chlorür = $TiCl^3$. Eine ebenso gefärbte Flüssigkeit erhält man, wenn eine Lösung von Titansäure mit Zink, Zinn oder Kupfer behandelt wird. Alkalien fällen aus solchen Lösungen ein dunkles Titansesquioxyd, Ti^2O^3, welches sich an der Luft bald in Titansäure verwandelt.

Titaneisenerz ist titansaures Eisenoxydul, $FeTiO^3$, meist in isomorpher Mischung mit Eisenoxyd.

Werden titanhaltige Eisenerze im Hohofen verschmolzen, so bilden sich kupferrothe, würfelähnliche Krystalle, welche aus Titan, Stickstoff und Kohlenstoff bestehen.

Gregor entdeckte 1790 das Titan im Titaneisen.

Zirkonium.

$Zr = 90$.

Der Zirkon, dessen durchsichtige Abänderungen als Hyazinth zu den Edelsteinen gerechnet werden, ist eine isomorphe Mischung von Kieselsäure und Zirkonsäure, $SiO^2 + ZrO^2$. Aus ihm stellt man die Zirkonsäure dar, welche einen schleimigen Niederschlag bildet, (wahrscheinlich H^2ZrO^3), der beim Erhitzen unter Erglühen in das Anhydrid ZrO^2 übergeht, welches nur in Schwefelsäure löslich ist.

Zirkonium findet sich nur noch in einigen anderen seltenen Mineralien.

Klaproth entdeckte die Zirkonsäure 1789 im Zirkon.

Thorium.

$Th = 234$.

Ein äusserst seltenes Element, fast nur im Thorit vorkommend.

Sein Oxyd, die Thorsäure (Thorerde) ThO^2, zeichnet sich durch sein hohes V. G. 9,4 aus und ist der Zirkonsäure sehr ähnlich.

Berzelius entdeckte 1829 das Thorium.

Zinn.

$Sn = 118$.

Das Zinn wird aus Zinnstein (SnO^2), welcher auf Gängen in Granit sich findet, durch Schmelzung in Schacht- oder Flammöfen gewonnen. Ist der Zinnstein von fremden Erzen begleitet, so enthält das Zinn Eisen, Kupfer, Blei, Arsen etc., von denen es durch eine Art Saigerung theilweise befreit wird. Reiner Zinnstein liefert das beste und reinste Metall (englisches Zinn, Banca- und Malacca-Zinn).

Das Zinn erhält man in viergliedrigen Krystallen, wenn man Zinnchlorürlösung durch einen elektrischen Strom zersetzt.

Das Zinn hat eine weisse Farbe, ist härter als Blei und sehr dehnbar. Dünn ausgewalztes heisst Stanniol. Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt schon bei 228,5°. Das V. G. des gewöhnlichen (zuvor geschmolzen gewesenen) Zinns ist 7,3; das des krystallisirten ist aber nur 7,0, nach dem Schmelzen jedoch ebenfalls 7,3.

Unter gewissen Umständen, z. B. durch den Einfluss der

Kälte, erleidet das gewöhnliche Zinn eine molekulare Aenderung, es dehnt sich aus, wird stänglich, zerreiblich und zerfällt zu einer grauen Masse, welche ein V. G. von nur 5,8 besitzt, durch Erwärmen aber wieder ein höheres V. G. erlangt.

Zinn löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu Zinnchlorür auf. Von Salpetersäure wird es zu Zinnsäure oxydirt, aber nicht aufgelöst (Antimon, Arsen und Titan verhalten sich ähnlich). Bei Luftzutritt lösen auch schwächere Säuren, saure Salze und alkalische Flüssigkeiten Zinn auf.

Chlorzinn.

Zinnchlorür Sn^2Cl^4 wird durch Auflösen von Zinn in Chlorwasserstoffsäure erhalten. Es krystallisirt als $Sn^2Cl^4 + 4$ aq., heisst Zinnsalz und findet in der Färberei und beim Zeugdruck als Beize Anwendung. Es lösst sich leicht in Wasser, zieht aber fest und gelöst Sauerstoff an und bildet dann eine trübe Lösung. Es hat eine reducirende Wirkung auf viele Körper und verwandelt z. B. Quecksilberchlorid in Quecksilber.

Das wasserfreie Zinnchlorür verdampft in hoher Temperatur; sein Gas-V. G. ist 189, sein Mol. G. mithin $= 378 = Sn^2Cl^4$.

Zinnchlorid, $SnCl^4$, entsteht beim Verbrennen von Zinn in Chlor oder durch Behandlung des Chlorürs mit Chlor. Eine sehr ätzende, rauchende Flüssigkeit, V. G. 2,23 bei 20°, Siedepunkt 112°, Gas-V. G. 130. Es ist dem $SiCl^4$ und $TiCl^4$ sehr ähnlich. Mit Wasser bildet es ein krystallisirendes Hydrat, erleidet aber auch eine theilweise Zersetzung in Zinnsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Zinnchlorid bildet mit Chlorkalium und Chlorammonium Doppelsalze $2RCl + SnCl^4$, welche in Form und Zusammensetzung den entsprechenden des Platins gleichen.

Oxyde und Hydroxyde des Zinns.

Zinnoxydul, SnO, ist das Anhydrid des Zinnhydroxyduls, H^2SnO^2, welches aus Zinnchlorür durch Alkalien als weisser Niederschlag gefällt wird. Durch Erhitzen desselben

bei Luftausschluss bleibt SnO als ein schwarzes Pulver, welches an der Luft erhitzt, zu Zinnsäure verbrennt.

Das Zinnhydroxydul löst sich ebenso leicht in Säuren wie in Alkalien auf, allein seine Verbindungen sind im Allgemeinen leicht zersetzbar. Aus der Auflösung in Kaliumhydroxyd scheidet sich beim Verdunsten im Vacuo schwarzes Zinnoxydul ab, während durch Kochen unter Absatz von Zinn zinnsaures Kali entsteht, insofern



$$2SnO = SnO^2, Sn.$$

Zinnsäure, SnO^2. — Der Zinnstein ist viergliedrig krystallisirtes Zinnsäureanhydrid. Er hat ein V. G. = 7,0 und wird von Säuren nicht angegriffen. Ebenso verhält sich die beim Schmelzen von Zinn an der Luft entstehende Zinnasche und überhaupt das durch Glühen aus Zinnsäure entstehende Anhydrid.

Aus der Lösung von Zinnchlorid schlägt Ammoniak gelatinöse gelblichweisse Zinnsäure nieder, welche getrocknet H^4SnO^4 ist, im Vacuo aber oder bei 100° zu H^2SnO^3 wird. Sie ist in Salpetersäure löslich.

Durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure verwandelt sich das Metall in eine andere Modification, welche zwar dieselbe Zusammensetzung hat, jedoch in Salpetersäure unlöslich ist und Metazinnsäure heisst.

Beide Modificationen lösen sich in Chlorwasserstoffsäure auf, verhalten sich aber in dieser Lösung verschieden. So wird z. B. die Metazinnsäure sowohl durch Kochen als auch durch Schwefelsäure gefällt.

Eine Auflösung von Zinnsäure verwandelt sich mit der Zeit oder schneller durch Kochen in eine solche von Metazinnsäure. Dieselbe Verwandlung erleidet Zinnsäure selbst schon in der Wärme.

Schmilzt man irgendeine Modification von Zinnsäure (auch Zinnstein) mit Kaliumhydroxyd oder Zinn mit salpetersaurem Kali, so entsteht krystallisirendes zinnsaures Kali $K^2SnO^3 +$ 3 aq. Ebenso ist das zinnsaure Natron zusammengesetzt, welches unter dem Namen Präparirsalz in der Färberei als Beize dient. Beide Salze sind leicht löslich, reagiren alkalisch und zerfallen durch Glühen in freies Alkali und Metazinnsäure.

Metazinnsaures Kali oder Natron, durch Auflösen von

Metazinnsäure in Kali- oder Natronlauge darstellbar, sind amorphe, schon durch Kochen mit Wasser unter Abscheidung der Säure sich zersetzende Salze.

Zinnasche dient als Polirmittel und bei der Darstellung von Email.

Schwefelzinn.

Zinnsulfuret, SnS, erhält man durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel als schwarze, blättrige Masse. Aus Zinnchlorür fällt Schwefelwasserstoff braunes amorphes Zinnsulfuret.

Zinnsulfid, SnS^2. Beim Erhitzen von Zinnamalgam (Zinn und Quecksilber) mit Schwefel und Chlorammonium oder bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinnchloriddämpfe in der Hitze entsteht diese Verbindung als krystallinische goldgelbe Masse, Musivgold, welche zum Bronciren von Gyps dient.

Schwefelwasserstoff fällt ans einer Lösung von Zinnchlorid gelbes, amorphes Zinnsulfid, welches in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist und beim Erhitzen die Hälfte des Schwefels verliert, Eigenschaften, welche das Musivgold nicht besitzt.

Zinnsulfid ist das Anhydrid einer Sulfosäure; es löst sich in Schwefelalkalien auf und bildet mit ihnen Sulfosalze.

Das Zinn wird nicht blos als solches und zum Verzinnen anderer Metalle benutzt, sondern bildet auch namentlich mit Kupfer und mit Blei (s. diese) sehr wichtige Legirungen.

Tantal Niob.

Ta = 182, Nb = 94.

Zwei seltene Elemente, welche in chemischen Mineralien (Tantalit, Niobit, Yttrotantalit u. s. w.) vorkommen, aus welchen man die Säureanhydride Tantalsäure Ta^2O^5 und Niobsäure Nb^2O^5 gewinnt, weisse, in Wasser und Säuren unlösliche Körper, welche einander höchst ähnlich sind, und in ihren Eigenschaften der Zinnsäure, Titansäure, Zirkonsäure und Thorsäure gleichfalls nahe stehen.

Seit ihrer Entdeckung (1801) durch Hatchett und Ekeberg hielt man beide Elemente lange Zeit für ein einziges, Tantal genannt, bis H. Rose (1844) darin ein zweites, das Niob, auffand.

Vanadin.

$V = 51{,}4$.

Findet sich in gewissen seltenen Mineralien, z. B. dem Vanadinbleierz, aber auch in manchen Eisenerzen, Thonarten, jedoch immer nur in geringer Menge.

Aus dem Chlorid durch Natrium in Wasserstoff reducirt, bildet es ein graues Pulver, welches unschmelzbar ist und sich in Salpetersäure mit blauer Farbe auflöst.

Seine höchste Oxydationsstufe ist das Anhydrid der Vanadinsäure V^2O^5, ein gelbrothes Pulver, beim Erhitzen schmelzend und zu rothbraunen Krystallen erstarrend. Es ist in Wasser wenig, in Salpetersäure leicht mit gelber Farbe löslich. Auch die in goldgelben Blättchen erscheinende Vanadinsäure HVO^3 ist bekannt. Vanadinsaure Salze sind weiss, gelb oder roth, letzteres besonders die sauren Salze.

Erhitzt man Vanadinsäure mit Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich Chlor und die Flüssigkeit wird blau, sie enthält dann Vanadindioxyd, VO^2. Dieselbe Reduction erfährt die Säure durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und organische Substanzen.

Durch Erhitzen von Vanadinsäure in Wasserstoff entsteht Vanadinsesquioxyd V^2O^3 als schwarzes Pulver.

Wird ein Gemenge von Vanadinoxychlorid und Wasserstoff über glühende Kohle geleitet oder wird Vanadinsäure mittelst Natriumamalgam reducirt, so bildet sich Vanadinoxyd, VO (Vanadyl).

Aus der Einwirkung von Chlor auf Vanadin entspringen drei den Oxyden entsprechende Chloride: VCl^4, VCl^3 und VCl^2.

Erhitzt man V^2O^3 in Chlor, so bildet sich ein Vanadinoxychlorid (Vanadyltrichlorid), $VOCl^3$, eine gelbe, rauchende Flüssigkeit, welche man lange für Vanadinchlorid hielt.

Das Vanadin wurde 1830 von Sefström in schwedischem Eisen und dessen Schlacken entdeckt; allerdings hat schon Del Rio 1801 in einem mexikanischen Bleierz ein neues Metall (Erythronium) gefunden, dasselbe später aber für Chrom erklärt, bis Wöhler zeigte, dass dieses Erz vanadinsaures Blei war. Berzelius und neuerlich Roscoe haben das meiste für die Kenntniss der Vanadinverbindungen gethan.

Chrom.

$Cr = 52$.

Durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium oder Zink erhält man es als graues krystallinisches Pulver. Es hat ein V. G. 6,8, ist höchst strengflüssig, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu grünem Chromoxyd und löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit blauer Farbe zu Chromchlorür.

Chlorchrom.

Chromchlorür, $CrCl^2$, entsteht durch Erhitzen von Chromchlorid in Wasserstoff als weisse Masse. Es ist zerfliesslich, löst sich in Wasser mit blauer Farbe, wird aber bei Zutritt von Luft zu einem grünen Oxychlorid.

Chromchlorid, $CrCl^3$ oder Cr^2Cl^6 bildet beim Erhitzen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle in Chlor ein Sublimat violetrother Blättchen, deren V. G. 3,03 ist. Es löst sich nicht in Wasser; erst auf Zusatz von ein wenig Chromchlorür oder Zinnchlorür entsteht eine grüne Lösung.

Eine ebensolche Lösung erhält man aus Chromhydroxyd und Chlorwasserstoffsäure oder durch Kochen von Chromsäure mit derselben Säure (schneller bei Zusatz von Alkohol). Aus diesen grünen Lösungen erhält man durch Abdampfen ein grünes, amorphes Oxychlorid, während Chlorwasserstoff entweicht.

Chromsuperchlorid, $CrCl^6$ und das entsprechende Fluorid, d. h. die der Chromsäure proportional zusammengesetzten Verbindungen, sind nicht mit Sicherheit bekannt.

Oxyde und Hydroxyde des Chroms.

Chromoxydul, CrO. Die blaue Lösung des Chlorürs sollte auf Zusatz eines Alkalis das entsprechende Hydroxydul H^2CrO^2 liefern, allein der braune Niederschlag ist ein Oxydoxydul, da sich gleichzeitig Wasserstoff entwickelt.

Auch nur wenige Chromoxydulsalze lassen sich darstellen und verwandeln sich schnell in Oxydsalze.

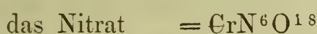
Chromoxyd Cr^2O^3 (CrO^3). Aus einem Chromoxydsalz schlagen Alkalien graugrünes Chromhydroxyd H^6CrO^6, die Basis der Chromoxydsalze, nieder.

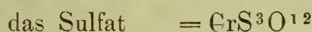
Beim Erhitzen zersetzt sich dieses, zuweilen unter Erglühen, in Wasser und das Anhydrid, Chromoxyd, ein grünes in Säuren und Alkalien unauflösliches Pulver. Für technische Zwecke stellt man es nach anderen Methoden, z. B. durch Glühen von zweifach chromsaurem Kali mit Chlornatrium und Auslaugen dar. Wird jenes Salz in starker Hitze von Wasserdämpfen getroffen, oder wird der Dampf von Chlorchromsäure

durch ein glühendes Rohr geleitet, so setzt sich Chromoxyd in schwarzen sehr harten Rhomboedern ab, und ist in diesem krystallisirten Zustande isomorph dem Eisenoxyd (Eisenglanz) und der Thonerde (Korund).

Das Chromoxyd dient in der Porzellanmalerei und zur Darstellung grünen Glases.

Das Chromhydroxyd löst sich leicht in Säuren, und zwar mit grüner Farbe auf. Es verhält sich in diesem Fall wie eine hexahydrische Basis, so dass seine normalen Salze sind


das Nitrat $= \text{Ȼr}N^{6}O^{18}$


das Sulfat $= \text{Ȼr}S^{3}O^{12}$


das Phosphat $= \text{Ȼr}P^{2}O^{8}$

Allein es löst sich auch in Alkalien auf, z. B. in Kalilauge mit rother Farbe. In diesem Fall spielt es die Rolle einer Säure, jedoch sind derartige Verbindungen sehr unbeständig, denn durch Kochen scheidet sich das Chromhydroxyd wieder ab. Im Chromeisenerz (s. weiterhin) ist eine unlösliche Verbindung $Fe\text{Ȼr}O^{4}$ also $= FeO, \text{Ȼr}O^{3}$ enthalten, welche dieser Art von Verbindungen angehört.

C h r o m o x y d s a l z e. Die aus der Einwirkung von Säuren auf Chromhydroxyd entstehenden Salze sind fest und in Lösung theils violett, theils grün. Vor allen ist der C h r ó m a l a u n anzuführen, ein Doppelsalz von schwefelsaurem Chromoxyd und schwefelsaurem Kali, welches auf verschiedene Art, z. B. dadurch erhalten wird, dass man eine mit Schwefelsäure vermischte Lösung von chromsaurem Kali mit einem die Chromsäure reducirenden Körper (Schwefelwasserstoff, schweflige Säure oder Alkohol) erhitzt. Das Salz krystallisirt in dunkelvioletten Oktaedern



$$(K^{2}SO^{4} + \text{Ȼr}S^{3}O^{12}) + 24\,aq.$$

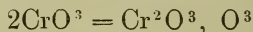
Es hat die Form und Zusammensetzung des gewöhnlichen Thonerdealauns, in welchem 2 At. Aluminium die Stelle der 2 At. Chrom vertreten. Auch bilden beide Salze isomorphe Mischungen und krystallisiren übereinander. Seine violette Lösung wird durch Kochen grün in Folge der Bildung eines basischen Salzes.

Die Form und die Zusammensetzung des Kali-Chromalauns wiederholen sich beim Ammoniak-Chromalaun, welcher an

Stelle von 2 At. Kalium die Atomgruppe $2H^4N$ (Ammonium) enthält.

Schmilzt man Chromoxyd oder ein Salz desselben mit Salpeter, so entsteht ein chromsaures Salz, welches mit Wasser eine gelbe Lösung bildet.

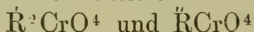
Chromsäure. — Nur das Anhydrid CrO^3 ist bekannt. Aus einer heiss gesättigten Lösung von zweifach chromsaurem Kali, welche mit mässig verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, scheidet es sich beim Erkalten in dunkelrothen Krystallen ab. Ihr V. G. ist 2,8, sie lösen sich leicht in Wasser und färben grosse Mengen desselben gelb. In der Hitze zerfallen sie in Chromoxyd und Sauerstoff.



$$2CrO^3 = Cr^2O^3,\ O^3$$

Chromsäure wirkt in hohem Grade oxydirend, wobei sie sich zu Chromoxyd reducirt. Mit Chlorwasserstoff entwickelt sie deshalb Chlor während die Flüssigkeit grün wird. Ebenso reducirend wirken Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und viele organische Verbindungen.

Chromsaure Salze zeichnen sich durch eine gelbe oder rothe Farbe aus. Die normalen sind



$$\acute{R}^2CrO^4 \text{ und } \acute{\acute{R}}CrO^4$$

Sie sind isomorph den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Sie lassen die Existenz einer wirklichen Chromsäure H^2CrO^4 vermuthen, welche indessen bisher nicht dargestellt werden konnte. Viele chromsaure Erd- und Metallsalze sind in Wasser unlöslich.

Chromsaures Kali bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Chromverbindungen und wird im Grossen dargestellt.

Natürliches Chromeisenerz, welches Chromoxyd und Eisenoxydul (aber auch Thonerde und Magnesia) enthält, wird in einem Flammofen mit kohlensaurem Kali und Kalk geglüht. Durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhält man chromsaures Kali.

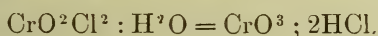
Normales chromsaures Kali, K^2CrO^4 bildet gelbe Krystalle.

Zweifach chromsaures Kali, $K^2Cr^2O^7$ entsteht durch Zusatz einer Säure zur Lösung des normalen, erscheint in rothen Krystallen, welche etwas schwerer löslich sind.

Dreifach und vierfach chromsaures Kali, $K^2Cr^3O^{10}$ und $K^2Cr^4O^{13}$ bilden noch dunkler gefärbte Krystalle.

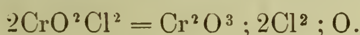
Viele Erd- und Metallsalze bilden in der Lösung von chromsaurem Kali gelbe oder rothe Niederschläge. S. chromsaures Blei (Bleisalze).

Chlorchromsäure (Chromylchlorid), CrO^2Cl^2. — Durch Destillation von chromsaurem Kali, Chlornatrium und rauchender Schwefelsäure erhält man diese Verbindung als dunkelrothe Flüssigkeit, V. G 1,9, bei 118° siedend und rothe Dämpfe (V. G. 77,5) bildend. Mit Wasser zersetzt sie sich unter Erhitzung:



$$CrO^2Cl^2 : H^2O = CrO^3 ; 2HCl.$$

Treibt man ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre, so setzt sich krystallisirtes Chromoxyd in derselben ab:



$$2CrO^2Cl^2 = Cr^2O^3 ; 2Cl^2 ; O.$$

Die Chlorchromsäure wirkt höchst energisch, oft unter Feuererscheinung oder Detonation, auf oxydirbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, Alkohol etc.

Bringt man sie in eine gesättigte Lösung von Chlorkalium oder erwärmt man zweifach chromsaures Kali mit Chlorwasserstoffsäure, so bilden sich rothe Krystalle von chlorchromsaurem Kali, $KCrO^3Cl$.

Wird Chlorchromsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, so scheidet sich ein fester, schwarzer Körper ab, Trichromylchlorid $Cr^3O^6Cl^2$, während Chlor frei wird.

Es giebt Oxyde des Chroms, welche ihrem Sauerstoffgehalte nach zwischen dem Chromoxyd und der Chromsäure liegen, aber noch ungenügend erforscht sind.

Aus Wasserstoffdioxyd und Chromsäure entsteht ein blaue Flüssigkeit, welche ihre Farbe an Aether abgiebt, sich aber leicht zu Chromoxyd reducirt. Sie enthält eine Ueberchromsäure, vielleicht $HCrO^4$, analog der Uebermangansäure.

Das Chrom entdeckte Vauquelin 1797 im Rothbleierz, dem natürlichen chromsauren Blei.

Molybdän.

$Mo = 96$.

Ziemlich sparsam vorkommend und zwar hauptsächlich als Molybdänglanz (MoS^2) und Gelbbleierz ($PbMoO^4$).

Molybdänsäure wird durch starkes Glühen in Wasserstoff zu Molybdän reducirt, welches ein graues Pulver vom V. G 8,6 bildet und selbst in der stärksten Hitze nicht schmilzt.

Es bildet vier Oxyde, in denen der Sauerstoff $= 1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3$ ist.

Molybdänsäure (anhydrid), MoO^3 erhält man durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak bei Luftzutritt. Gelblichweisses Pulver, schmilzt beim Glühen und erstarrt krystallinisch, ist in hoher Temperatur flüchtig, löst sich in Wasser kaum, wohl aber in Säuren und Alkalien auf.

Die wirkliche Molybdänsäure H^2MoO^4 scheidet sich aus einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak auf Zusatz von Salpetersäure in gelblichen Krystallkrusten aus.

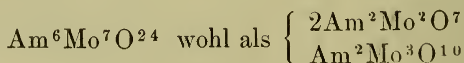
Es giebt auch eine in Wasser lösliche amorphe Modifikation der Säure.

Die Salze der Molybdänsäure existiren in mehrfachen Sättigungsstufen, denn ausser den normalen



$$\acute{R}^2MoO^4 \text{ und } \acute{\acute{R}}MoO^4$$

giebt es namentlich saure Salze. Nur die Molybdate der Alkalien sind löslich und unter ihnen ist das gewöhnliche molybdänsaure Ammoniak



$$Am^6Mo^7O^{24} \text{ wohl als } \begin{cases} 2Am^2Mo^2O^7 \\ Am^2Mo^3O^{10} \end{cases}$$

d. h. als eine Verbindung von zweifach und dreifachsaurem Salz zu betrachten.

Setzt man zu einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure eine kleine Menge Phosphorsäure oder eines phosphorsauren Salzes, so entsteht ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak, weshalb eine solche Molybdänlösung als ein empfindliches Reagens für Phosphorsäure dient.

Molybdändioxyd MoO^2. Zersetzt man das Tetrachlorid durch Wasser oder kocht man eine Lösung von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure mit Molybdän, so erhält man eine braune Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak das Dioxyd mit braunschwarzer Farbe gefällt wird.

Molybdänsesquioxyd Mo^2O^3 entsteht bei Zersetzung des Trichlorids $MoCl^3$ durch Wasser oder durch Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lösung mittelst Zink oder Kupfer. Alkalien fällen aus der gleichfalls braunen Flüssigkeit ein Hydroxyd, welches beim Erhitzen das Anhydrid als schwarzes Pulver hinterlässt.

Molybdänoxyd, MoO bildet sich aus dem Dichlorid $MoCl^2$ und ist schwarz.

Bei der Reduktion einer Auflösung von Molybdänsäure färbt sich die Flüssigkeit zuerst blau und enthält dann ein intermediäres Oxyd Mo^2O^5, welches besser als molybdänsaures Molybdändioxyd $MoO^2 + MoO^3$ betrachtet wird.

Chlormolybdän. Man kennt kein der Molybdänsäure entsprechendes Chlorid, wohl aber $MoCl^2$, $MoCl^3$, $MoCl^4$, $MoCl^5$ und eine Anzahl von Oxychloriden. Es sind flüchtige, verschieden gefärbte und zum Theil durch Wasser zersetzbare Körper.

Schwefelmolybdän. — Schwefelwasserstoff giebt in sauren Auflösungen von Molybdänsäure einen braunen Niederschlag von Molybdäntrisulfid MoS^3, welches das Anhydrid einer Sulfosäure ist, sich in Schwefelalkalien mit rother Farbe auflöst und Sulfomolybdate bildet.

Durch Erhitzen verliert es Schwefel und verwandelt sich in Molybdändisulfid, MoS^2. Dieselbe Verbindung in krystallinischer Form ist der dem Graphit ähnliche Molybdänglanz.

Bei der Verhüttung der Mansfelder Kupferschiefer bilden sich neben Kupferrohstein und Schlacke sogenannte Ofensauen, welche oft reich an Molybdän sind.

Scheele entdeckte 1778 die Molybdänsäure, indem er die Verschiedenheit von Molybdänglanz und Graphit auffand.

Wolfram.

W = 184.

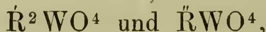
Findet sich vorzugsweise als Scheelit ($CaWO^4$) und als Wolframerz ($FeWO^4$ und $MnWO^4$); beide treten als Begleiter von Zinnstein auf.

Wolfram wird durch Glühen von Wolframsäure in Wasserstoff als graues Pulver erhalten. Sein V. G. ist nach Roscoe 19,1, nach Anderen etwas geringer. Im reinen Zustande scheint es kaum schmelzbar zu sein Nur von starker Salpetersäure und von Königswasser wird es angegriffen und in Wolframsäure verwandelt.

Man kennt zwei Oxyde des Wolframs, in welchen der Sauerstoff = 2 : 3 ist.

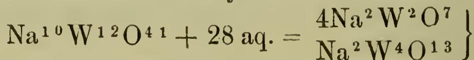
Wolframsäure (Anhydrid) WO^3 erhält man durch Erhitzen von wolframsaurem Ammoniak bei Luftzutritt. Blassgelbes, in Wasser und Säuren unlösliches und schwer schmelzbares Pulver, dessen V. G. 7,2 ist. Es löst sich in Alkalien auf, und diese Lösung giebt mit Säuren einen weissen Niederschlag, welcher durch Kochen gelb wird und dann Wolframsäure H^2WO^4 ist.

Die Salze der Wolframsäure existiren in noch zahlreicheren Sättigungsstufen als die der Molybdänsäure und nur die Alkalisalze sind löslich. Als normale betrachtet man die



$$\overset{\prime}{R}{}^2WO^4 \text{ und } \overset{\prime\prime}{R}WO^4,$$

zu denen also die angeführten natürlichen Wolframiate gehören. Die meisten Salze sind sauer. So z. B ist das am leichtesten darstellbare und am besten krystallisirende Natronsalz



$$Na^{10}W^{12}O^{41} + 28\text{ aq.} = \left.\begin{matrix} 4Na^2W^2O^7 \\ Na^2W^4O^{13} \end{matrix}\right\}$$

d. h. es lässt sich als Verbindung von zweifach und vierfach saurem Salz betrachten. Es wird im Grossen durch Glühen von Wolframerz mit Soda dargestellt und dient zum Tränken von Holz und Zeugen, um dieselben vor dem Verbrennen zu schützen.

Metawolframsäure. — Kocht man die Lösung eines wolframsauren Salzes mit Wolframsäure, oder versetzt man sie mit Chlorwasserstoffsäure so lange der entstehende Niederschlag

sich wieder auflöst, so schiessen nach dem Verdunsten oktaedrische Krystalle eines Metawolframiats an, welche zwar die Zusammensetzung der vierfach sauren Wolframiate, aber ganz andere Eigenschaften haben. Durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure erhält man die Säure selbst, welche löslich ist, in Oktaedern krystallisirt und fast nur lösliche Salze bildet. Ihre Lösungen werden durch Säuren nicht gefällt. Kocht man sie aber, oder versetzt sie zuvor mit einer Basis, so fällt gewöhnliche Wolframsäure nieder.

Es giebt auch eine lösliche amorphe Wolframsäure.

Man kennt ferner Verbindungen von Wolframsäure mit Phosphorsäure, mit Kieselsäure und mit Platinoxyd, welche mit den Basen eigenthümliche Salze bilden.

Wolframdioxyd WO^2 bildet sich durch Erhitzen von Wolframsäure in Wasserstoff bis zum schwachen Glühen, oder durch Zersetzung des Tetrachlorids mittelst Wasser. Ein schwarzbraunes oder braunrothes Pulver.

Wolframsaures Wolframoxyd. — Durch Erhitzen von Wolframsäure in Wasserstoff bis 250°, oder durch Glühen von wolframsaurem Ammoniak in verschlossenen Gefässen, oder durch Behandlung von Wolframsäure mit Zink und etwas Säure erhält man blaue, unlösliche Verbindungen beider Oxyde, deren eine $W^2O^5 = WO^2 + WO^3$ ist.

Glüht man saures wolframsaures Natron in Wasserstoff und zieht die Masse mit Wasser, Säuren und Alkalien aus, so bleiben kleine goldgelbe stark glänzende Krystalle von Wolframbronce zurück, welche $NaWO^3 = Na^2O + W^2O^5$ sind und von Reagentien kaum angegriffen werden.

Chlorwolfram. — Das Hexachlorid WCl^6 entsteht beim Erhitzen von Wolfram in Chlor und bildet violette Krystalle, welche sich als braunrother Dampf verflüchtigen. Das Pentachlorid WCl^5, aus jenem und Wasserstoff stellt schwarze Krystalle dar. Das Tetrachlorid WCl^4 entsteht aus einem Gemenge jener beiden in Wasserstoff. Ein Dichlorid WCl^2 lässt sich durch Erhitzen des Tetrachlorids in Kohlensäure erhalten. Diese beiden Chloride sind nicht flüchtig.

Wird Wolframdioxyd in Chlor erhitzt, so bildet sich ein gelbes Oxychlorid WO^2Cl^2, und erhitzt man dieses im Dampf

des Hexachlorids, so entsteht rothes $WOCl^4$. Beide sind flüchtig.

Fast alle diese Körper werden durch Wasser zersetzt.

Schwefelwolfram. — Das Disulfid WS^2 entsteht durch Erhitzen von Wolframsäure in Schwefeldampf oder Schwefelwasserstoff und ist ein schwarzes Pulver. Durch Schmelzen von Wolframsäure mit Schwefel und kohlensaurem Kali erhält man Kaliumsulfowolframiat K^2WS^4, aus dessen Lösung Säuren braunes Wolframtrisulfid WS^3 fällen.

Wolfram wird als Zusatz zu Stahl benutzt, welcher dadurch eine grosse Härte erlangt.

Scheele entdeckte 1781 die Wolframsäure in dem später nach ihm benannten Scheelit oder Tungstein.

Uran.

$U = 240$.

Sparsam verbreitet und namentlich als Uranpecherz (Pechblende) vorkommend, welches im reinen Zustande aus einer Oxydverbindung U^3O^8 besteht.

Uran erhält man durch Erhitzen von Urantetrachlorid mit Natrium unter einer Decke von Chlornatrium als geschmolzenes graues, hartes und sprödes Metall vom V. G. 18,4.

Mit dem Sauerstoff bildet es zwei Oxyde, ein Dioxyd UO^2 und ein Trioxyd UO^3, welche auch unter sich Verbindungen eingehen.

Urandioxyd UO^2 wird durch Glühen irgend eines der höheren Oxyde in Wasserstoff erhalten. Es ist ein schwarzes oder braunrothes Pulver vom V. G. 10,15, löst sich in Säuren mit grüner Farbe und wird von Salpetersäure oxydirt, indem eine gelbe Lösung des Trioxyds entsteht. Es ist das Anhydrid einer Basis und bildet grüne Uransalze auch Uranoxydulsalze genannt, aus deren Lösung Alkalien das braune Hydroxyd H^4UO^4 fällen, welches an der Luft durch Oxydation gelb wird.

Erhitzt man ein Gemenge von Urandioxyd und Kohle im Chlorstrom, so sublimirt Urantetrachlorid UCl^4 in schwarzen zerfliesslichen Oktaedern, welche in Wasser eine grüne Lösung bilden.

Intermediäre Uranoxyde. — Wird uransaures Ammoniak oder salpetersaures Uranoxyd geglüht, so bleibt ein dunkelgrünes Oxyd zurück, welches $U^3O^8 = UO^2 + 2UO^3$ (zweifach uransaures Urandioxyd) ist.

Es hat ein V. G. von 7,3, löst sich schwer in Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure mit grüner, leicht in Salpetersäure mit gelber Farbe, in diesem Fall aber als Urantrioxyd. Durch starkes Glühen soll es 0,9 pCt. Sauerstoff verlieren und sich in schwarzes $U^2O^5 = UO^2 + UO^3$ (uransaures Urandioxyd) verwandeln.

Urantrioxyd UO^3 bleibt bei vorsichtigem Erhitzen von salpetersaurem Uranoxyd als gelbrothes Pulver zurück. Löst man aber jenes Salz in Alkohol, so scheidet sich aus der Lösung durch Kochen ein gelbes Hydroxyd H^2UO^4 aus. Durch den Einfluss der Wärme zerfällt dasselbe in Wasser und UO^3.

Das Urantrioxyd ist gleichzeitig das Anhydrid einer Basis und einer Säure. Es löst sich in Säuren mit gelber Farbe auf und bildet gelbe Salze, welche gewöhnlich Uranoxydsalze heissen. So z. B. salpetersaures Uranoxyd $UN^2O^8 + 6$ aq, schwefelsaures Uranoxyd $USO^6 + 3$ aq u. s. w.

Versetzt man die Auflösungen dieser Salze mit einer starken Basis, so entsteht ein gelber Niederschlag, in welchem das Urantrioxyd gleichsam als Säureanhydrid enthalten ist, so dass man H^6UO^6 Uransäure und UO^3 ihr Anhydrid nennen muss. So ist uransaures Kali $K^2U^2O^7$, uransaures Ammoniak $H^8N^2U^2O^7$. Letzteres hinterlässt beim Glühen grünes U^3O^8.

Chloruran. — Ausser dem oben beschriebenen Tetrachlorid giebt es noch andere Chloride. Durch Erhitzen von jenem in Wasserstoff bildet sich ein braunes Trichlorid, UCl^3. Andererseits entsteht mit dem Tetrachlorid zugleich etwas von einem grünen Pentachlorid UCl^5. — Durch die Einwirkung von Chlor auf glühendes Urandioxyd erhält man ein gelbes schmelzbares Oxychlorid UO^2Cl^2 und denselben Körper, mit 1 Mol. Wasser verbunden, erhält man aus der Auflösung des Urantrioxyds in Chlorwasserstoffsäure. Mit Chlorkalium bildet er ein Doppelsalz $2KCl + UO^2Cl^2$ mit 4 Mol. Wasser.

Ein dem Trioxyd entsprechendes Hexachlorid UCl^6 lässt sich nicht darstellen.

Das Urantrioxyd und seine Salze müssen als Verbindungen eines Radikals Uranyl UO^2 betrachtet und danach benannt werden. Demnach ist

Uranylnitrat	$(UO^2)\ N^2O^6$
Uranylsulfat	$(UO^2)\ SO^4$
Uranylchlorid	$(UO^2)\ Cl^2$
Uranyloxyd (Trioxyd)	$(UO^2)\ O$
Uranylhydroxyd	$(UO^2)\ H^2O^2$

u. s. w.

Uranpräparate dienen in der Porzellanmalerei und der Glasfabrikation zur Darstellung grüner und gelber Farben.

Klaproth entdeckte 1789 in der Pechblende das Uran.

Platin.

Pt. = 198

Kommt in Form von Blättchen oder Körnern, selten in grösseren Stücken, im Sand von Flussbetten in Neu-Granada (Südamerika), am Ural und auf Borneo vor. Jene Körner, gediegen Platin oder Platinerz genannt, sind eine Legirung von Platin und Eisen, und enthalten kleine Mengen der seltenen Platinmetalle Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium.

Das Platinerz wird in Königswasser aufgelöst. Durch Zusatz von Chlorammonium fällt gelbes Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak) nieder, welches durch Glühen graues poröses Platin (Platinschwamm) liefert. Dieser wird entweder stark zusammengepresst, weissglühend gemacht und durch Hämmern und Walzen in compakte Formen gebracht, oder er wird im Kalktiegel durch ein mit Sauerstoff gespeistes Gasgebläse geschmolzen und das Metall dann weiter verarbeitet.

Platin hat eine weisse Farbe, steht aber in dieser und im Glanz dem Silber nach. Es ist so geschmeidig und zähe, dass es sich zu den dünnsten Blättchen und zu dem feinsten Draht verarbeiten lässt. Sein V. G. 21,4 ist grösser als das der meisten Metalle. Sein Schmelzpunkt liegt so hoch, dass es

nur mittelst eines Sauerstoffgebläses geschmolzen werden kann. Vor dem Schmelzen erweicht es und lässt sich gleich dem Eisen schweissen. Aus einer Platinlösung wird es durch reducirend wirkende Körper (Zink, Mangnesium, organische Verbindungen) als schwarzes Pulver, Platinschwarz (Platinmohr) abgeschieden.

Platin hat die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten, und diese Eigenschaft tritt bei dem Platinschwamm und dem Platinschwarz in hohem Grade hervor. Die in Folge der Verdichtung freiwerdende Wärme veranlasst die Verbindung von Gasen, wenn Platinschwamm in das Gasgemenge gebracht wird. So z. B. verbindet er Sauerstoff und Wasserstoff (Knallgas) zu Wasser oder Sauerstoff und Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäureanhydrid. Befestigt man ihn an den Docht einer Weingeistlampe, so fährt er nach dem Auslöschen der Flamme zu glühen fort, und vermittelt so die dauernde Verbrennung des Alkohols.

Tropft man auf Platinschwarz gewöhnlichen Alkohol, so wird er glühend und der Alkohol in Essigsäure verwandelt. In gleicher Art wird aus Methylalkohol (Holzgeist) Ameisensäure etc.

Man rechnet das Platin zu den edlen Metallen, weil es sich an der Luft nicht oxydirt.

Es wird nur von Flüssigkeiten aufgelöst, welche Chlor entwickeln, also vor allen von Königswasser. Die Auflösung ist gelbroth und enthält Platinchlorid. Durch schmelzende Alkalien und Nitrate wird es oxydirt, und mit Phosphor, Arsen und vielen Metallen schmilzt es leicht zusammen, weshalb Platingefässe durch Substanzen dieser Art angegriffen oder zerstört werden.

Chlorplatin. — Durch Eindampfen der Auflösung von Platin in Königswasser erhält man zerfliessliche rothbraune Krystalle von *saurem Platinchlorid*, $HCl + PtCl^4$ mit 6 Mol. Wasser, während das reine *Platinchlorid* $PtCl^4$ mit 5 Mol. Wasser rothe luftbeständige Krystalle bildet.

Durch Zusatz von Chlorkalium oder Chlorammonium zu saurem Platinchlorid entstehen gelbe Niederschläge,


Kalium-Platinchlorid $2KCl + PtCl^4$


Ammonium-Platinchlorid $2AmCl + PtCl^4$

Beide sind in Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich, und deshalb dient eine Platinauflösung zur quantitativen Bestimmung von Kalium und Ammonium (oder Ammoniak). Scheiden sich diese Doppelsalze langsam aus, so bilden sie gelbrothe reguläre Oktaeder. Das Ammoniumsalz hinterlässt nach dem Glühen metallisches Platin (Platinschwamm), das Kaliumsalz ein Gemenge von Platin und Chlorkalium.

Natrium-Platinchlorid ist ein leichtlösliches Salz.

Erhitzt man saures Platinchlorid auf etwa 300°, so verwandelt es sich in Platinchlorür $PtCl^2$, ein grüngraues, in Wasser unlösliches Pulver. Seine Doppelsalze sind in Wasser leicht löslich und haben eine rothe Farbe, so z. B. Kalium-Platinchlorür, $2KCl + PtCl^2$.

Platinoxyde. — Man kennt deren zwei, ein Oxydul, PtO, und ein Oxyd, PtO^2, welche den beiden Chloriden entsprechen. Schwarze Pulver, welche die Anhydride von Hydroxyden darstellen, von denen das dem Oxyd entsprechende sich gegen Basen wie eine Säure verhält.

Schwefelplatin. — Dem Oxydul entspricht ein graues Sulfid PtS, während Schwefelwasserstoff aus Platinchlorid braunes Disulfid PtS^2 fällt, welches sich in Schwefelalkalien auflöst, also das Anhydrid einer Sulfosäure ist.

Platin dient zur Anfertigung von Destillir- und Kühlapparaten für Schwefelsäurefabriken und von chemischen Geräthschaften: Schalen, Tiegeln, Retorten, Röhren etc. Eine Zeitlang prägte man in Russland Platinmünzen.

Das Platin ist seit der Mitte des 18. Jahrhunderts von Amerika aus bekannt geworden. Seine Eigenthümlichkeit erwiesen Watson, Scheffer und Marggraf. Um seine Verarbeitung haben sich besonders Wollaston und Deville verdient gemacht.

Die Platinmetalle Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium.

Wie schon erwähnt, wird das Platin in der Natur von kleinen Mengen dieser Metalle begleitet. Einzelne Körner sind sogar reich an Iridium, andere bestehen aus Iridium, Ruthenium und Osmium. Aesserdem hat sich Palladium-

gold in Brasilien, und selbst gediegen Palladium als grosse Seltenheit bei Tilkerode am Harz gefunden.

Das Platin und seine fünf Begleiter bilden eine Gruppe von Elementen, welche in zwei Reihen zerfällt, insofern Platin, Iridium und Osmium naheliegende hohe Atg. und V. G. haben, während Palladium, Rhodium und Ruthenium ebenso unter sich in beiden Werthen sich nähern.

		Atg.	V. G.			Atg.	V. G.
Platin	Pt	198	21,4	Palladium	Pd	106	11,4
Iridium	Ir	193	22,4	Rhodium	Rh	104 ?	12,1
Osmium	Os	198,6?	22,5	Ruthenium	Ru	103,5?	12,2

Die Trennung der einzelnen ist ausserordentlich schwer und daher ist die Kenntniss ihrer Verbindungen noch unvollständig.

Sie sind strengflüssig, Palladium schmilzt jedoch leichter als Platin, Iridium und Rhodium schmelzen schwerer, Ruthenium und Osmium kaum. Sehr merkwürdig sind die höchsten Oxyde des Osmiums und Rutheniums durch ihren Geruch und ihre Flüchtigkeit.

Palladium, Pd. Gleicht dem Platin im Aeussern vollkommen. Ist schmelzbarer, überhaupt das leichtflüssigste Metall der ganzen Gruppe. Läuft beim Erhitzen blau an; löst sich in Salpetersäure auf; diese Auflösung ist gleich der in Königswasser viel dunkler als die des Platinchlorids; sie enthält Palladiumchlorid, $PdCl^4$, daneben aber auch Chlorür, $PdCl^2$. Mit Kaliumhydroxyd geglüht, verwandelt es sich in schwarzes Palladiumoxydul, welches beim Behandeln mit Wasser zurückbleibt. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, bildet es eine gelbe oder braune Masse, die sich mit gleicher Farbe in Wasser löst (Platin wird von saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen). Es hat zwei Oxyde: Palladiumoxydul und Palladiumoxyd, welche als Anhydride, PdO und PdO^2, braun oder schwarz sind. Ihre Auflösungen in Säuren enthalten gelbe, braune oder rothe Salze, aus denen Alkalien die Basen (wahrscheinlich H^2PdO^2 und H^4PdO^4) braun oder gelb niederschlagen.

Platin und Palladium geben zwei Reihen von Doppelchlorüren; den dunkelrothen R^2PtCl^4 entsprechen gelbgrüne leicht lösliche R^2PdCl^4 (z. B. Kaliumpalladiumchlorür); und den gelben R^2PtCl^6 entsprechen rothe schwer lösliche, mit jenen isomorphe R^2PdCl^6 (z. B. Kaliumpalladiumchlorid).

Palladium absorbirt unter allen festen Elementen die grösste Menge Wasserstoffgas, welches darin stark verdichtet ist, doch ist das Ganze keine chemische Verbindung.

Iridium, Ir Weiss, aber spröde; schwerer schmelzbar als Platin. Oxydirt sich beim Glühen an der Luft, und wird in mässiger Hitze nicht reducirt. Löst sich in keiner Säure, auch in Königswasser nicht auf. Bildet beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ein braunes unlösliches Oxyd, bei längerem Schmelzen mit Salpeter eine schwarzgrüne Masse, welche mit Wasser eine blaue Auflösung von iridiumsaurem Kali giebt. Wird durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zwar oxydirt, jedoch in Wasser nicht gelöst.

Das Iridium bildet vier Oxyde. Iridiumoxydul, IrO; Iridiumsesquioxyd,

Ir^2O^3, schwarz, unlöslich in Säuren; Iridiumdioxyd, IrO^2, blau; Iridiumsäure, IrO^3, giebt mit Kali eln Salz, dessen Auflösung blau ist.

Durch Erhitzen von Iridium in Chlor entsteht ein Trichlorid, $IrCl^3$, welches mit Chlorkalium oder anderen Chloriden leichtlösliche grüne Doppelchloride liefert, welche grüne Auflösungen geben. Ihre Formel ist R^3IrCl^6. Erhitzt man Iridium, gemengt mit Chlornatrium, in Chlor, so bildet sich ein braunrothes Doppelchlorid von gleicher Farbe der Auflösung; die entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalze sind fast schwarz, schwer löslich, und alle sind den Salzen des Platins, deren Form sie besitzen, entsprechend $= R^2IrCl^6$; sie gehen also aus dem Tetrachlorid $IrCl^4$ hervor. In dieser Form ist Iridium in der Auflösung des rohen Platins in Königswasser enthalten.

Rhodium, Rh. Graues Pulver, schwerer schmelzbar als Platin, unauflöslich in allen Säuren, wird durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zu schwarzem, in Säuren unlöslichem Sesquioxyd; giebt, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, eine gelbe Auflösung, worin Rhodiumsesquioxyd. Man kennt ähnliche Oxydationsstufen wie beim Iridium. Die Doppelchloride, $RRhCl^4$, aus dem Trichlorid $RhCl^3$ entstehend, sind roth und geben rosenrothe Lösungen.

Osmium, Os. Schwarzes Fulver, in der stärksten Hitze unschmelzbar in Salpetersäure, leichter in Königswasser auflöslich. Es bildet ein Oxydul, OsO, Sesquioxyd, Os^2O^3, Dioxyd, OsO^2, Osmiumsäure OsO^3 und eine Ueberosmiumsäure OsO^4 (Os^2O^7?). Diese letztere, welche durch Verbrennen des Metalls oder durch Auflösen in Königswasser sich bildet, ist ein weisser, krystallisirter, in Wasser löslicher, schmelzbarer und flüchtiger Körper, dessen Dämpfe stark, chlorähnlich riechen und sehr heftig auf den Organismus wirken. Ueberosmiumsaures Kali ist in Lösung gelb und verwandelt sich durch einen Ueberschuss an Basis in grünes osmiumsaures Kali. Hierin liegt eine Analogie mit der Uebermangansäure. Es giebt auch rothe Doppelsalze, $ROsCl^4$, welche aus dem Trichlorid $OsCl^3$ entstehen, und noch dunklere, zum Theil schwerlösliche R^2OsCl^6, aus dem Tetrachlorid $OsCl^4$ sich bildend.

Ruthenium, Ru. Grauweiss, spröde, nächst dem vorigen das strengflüssigste dieser Metalle, in Säuren fast unauflöslich; giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd schwarzgrünes rutheniumsaures Kali, welches in Wasser eine orangerothe Auflösung bildet, und wird von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen. Mit dem Sauerstoff bildet es dieselbe Reihe von Oxyden wie das Osmium, aber diese Oxyde werden bei gewöhnlicher Temperatur von Wasserstoff nicht reducirt, wie die aller übrigen Platinmetalle. Am häufigsten erhält man die gelbe Auflösung des Trichlorids, $RuCl^3$, welches mit Chloralkalien violettbraune schwerlösliche Salze $RRuCl^4$ bildet. Die dem Tetrachlorid $RuCl^4$ entsprechenden Verbindungen R^2RuCl^6 sind rothbraun, in Lösung rosenroth. Die Ueberrutheniumsäure hat ähnliche Eigenschaften wie die Ueberosmiumsäure, ist aber gelb.

Wollaston entdeckte 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium; Tennant fand 1804 das Iridium und Osmium auf, und Claus zeigte 1845 die Existenz des Rutheniums, welches bis dahin im Iridium übersehen worden war.

Gold.

Au = 196.

Gold kommt fast nur im freiem Zustande als gediegen Gold vor, und zwar theils auf Quarzgängen in verschiedenen Gesteinen, theils in Geschieben (Körnern, Blättchen) als Goldsand im Sande des Schuttlandes. Durch Goldreichthum sind Californien und Australien in neuerer Zeit in grossen Ruf gekommen.

Goldhaltige Gesteine werden gepocht, gewaschen und mit Wasser und Quecksilber zusammengerieben, wodurch eine Legirung von Gold und Quecksilber (Goldamalgam) entsteht, welche beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen das Gold zurücklässt. Goldsand wird verwaschen.

Die Verbreitung des Goldes ist eine sehr grosse. Gewisse natürliche Schwefelmetalle (Eisenkies u. a.) enthalten kleine Mengen Gold, und manches Silber ist goldhaltig.

Das natürliche Gold bildet oft Krystalle, die dem regulären System angehören. Es enthält stets Silber (bis zu 36 pCt.), mit welchem es isomorph ist, und wodurch seine Farbe blasser wird.

Um aus goldhaltigem Silber das Gold zu gewinnen, wird die granulirte Legirung in gusseisernen Kesseln mit Schwefelsäure erhitzt. Dieses Verfahren heisst Affiniren. Während das Silber sich auflöst, bleibt das Gold zurück. Früher diente Salpetersäure (Scheidewasser) zu gleichem Zweck, eine Methode, welche jetzt nur noch in Münzwerkstätten zum Probiren Anwendung findet. Reines Gold erhält man durch Auflösen einer goldhaltigen Legirung in Königswasser und Fällung mit Eisenvitriol als braunes Pulver.

Das Gold zeichnet sich aus durch seine Farbe und seine Dehnbarkeit, so dass feines Blattgold eine Dicke von nur $\frac{1}{10000}$ Millimeter besitzt und die grünen und blauen Lichtstrahlen hindurchlässt. Sein V. G. ist 19,3. Es schmilzt

schwerer als Silber und Kupfer. Es wird gleich dem Platin nur von Königswasser und allen Chlor entwickelnden Flüssigkeiten aufgelöst.

Chlorgold. — Die gelb-rothe Auflösung des Goldes in Königswasser hinterlässt beim Abdampfen rothes zerfliessliches Goldchlorid $AuCl^3$, welches sich mit Chlorkalium, Chlornatrium etc. zu krystallisirenden leicht löslichen Doppelsalzen verbindet. Durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids bleibt Goldchlorür $AuCl$ zurück.

Eine Lösung von Goldchlorid wird durch viele Körper zu Gold reducirt; so durch Phosphor, durch viele Metalle, Eisenoxydulsalze, Oxalsäure u. s. w. Ein Gemisch von Zinnchlorür und Zinnchlorid giebt einen purpurrothen Niederschlag, Goldpurpur.

Werden die Materialien zur Glasfabrikation mit einem kleinen Zusatz von Goldchlorid geschmolzen, so wird das farblose Glas durch Anwärmen in der Flamme schön roth gefärbt (Rubinglas).

Goldoxyde. — Sie sind noch nicht hinreichend untersucht, man weiss nur, dass es ein Goldoxydul Au^2O und ein Goldoxyd Au^2O^3 giebt, welches sich gegen Basen wie das Anhydrid einer Säure verhält.

Schwefelgold. — Beide Elemente verbinden sich direkt nicht. Aus Goldchlorid fällt Schwefelwasserstoff ein braunes in Schwefelalkalien lösliches Sulfid Au^2S^3.

Goldmünzen sind Legirungen aus Gold und Kupfer. Die deutschen Reichsgoldmünzen bestehen aus 9 Th. Gold gegen 1 Th. Kupfer. 500 Grm. Gold werden zu $69\frac{3}{4}$ Stück Zwanzigmarkstücken ausgeprägt.

Das gesetzliche Normalgewicht ist:

ein Zwanzigmarkstück = 7,9645 Grm.
ein Zehnmarkstück = 3,982 „
ein Fünfmarkstück = 1,991 „

Zu Schmucksachen verarbeitet man Legirungen von Gold und Kupfer, Gold und Silber oder beiden. Die Vergoldung von Metallen geschieht entweder durch Auftragen von Goldamalgan und Ausglühen desselben (Feuervergoldung) oder

durch galvanische Fällung von Gold auf ihrer Oberfläche, indem man eine Lösung von Kaliumgoldcyanür durch einen elektrischen Strom zersetzt (galvanische Vergoldung). Porzellan wird durch Auftragen von feinzertheiltem Gold mit einem Schmelzfluss und Einbrennen vergoldet. Auf Holz befestigt man Blattgold mittelst Leim (oft freilich blos Blattsilber mit einem goldfarbigen Firniss).

Silber.

Ag = 108.

Das Silber findet sich metallisch (gediegen Silber), als Schwefelsilber (Silberglanz), mit Schwefel, Antimon, Arsen, Kupfer etc. in mannichfachen Erzen, hier und da auch als Chlor- und Bromsilber. — Der meiste Bleiglanz (Schwefelblei) ist silberhaltig.

Die Gewinnung des Silbers in Europa ist oft mit der des Bleis oder Kupfers verbunden. Silberhaltigen Bleiglanz schmilzt man reducirend (in Schachtöfen) mit eisenreichen Schlacken und erhält dadurch zwei Produkte: silberhaltiges Blei (Werkblei) und (silberhaltigen) Bleistein, wesentlich aus Schwefeleisen bestehend und häufig auch kupferhaltig. Durch wiederholtes Rösten und Schmelzen sucht man das Silber aus ihm als Werkblei auszuscheiden. Oder aber man schmilzt silberhaltigen Bleiglanz oxydirend (in Flammöfen), wobei man durch gegenseitige Wirkung des oxydirten und des noch geschwefelten Theils gleichfalls Werkblei erhält. Das Werkblei wird mit Zink zusammengeschmolzen, wobei sämmtliches Silber mit dem Zink und einem Theil des Bleis eine besondere Legirung bildet, welche von dem darunter befindlichen entsilberten, jetzt aber etwas Zink enthaltenen Blei getrennt wird, da sie früher erstarrt als dieses. Indem man sie schmilzt und Wasserdampf hindurchleitet, entfernt man das Zink, welches in Zinkoxyd verwandelt wird, und gewinnt ein silberreicheres Werkblei, welches auf dem vertieften Heerd eines runden Gebläseflammofens (des Treibheerdes) eingeschmolzen wird. Der Sauerstoff der Gebläseluft verwandelt das Blei in Bleioxyd (Glätte),

welches theils seitlich abfliesst, theils von der Heerdmasse, die aus Thon und Kalk (Mergel) besteht, eingesogen wird. So bleibt zuletzt das Silber auf dem Heerd. — Geschwefelte silberhaltige Kupfererze werden mit passenden Zuschlägen verschmolzen und liefern einen silberhaltigen Kupferstein, d. h. ein Gemisch der Sulfurete von Kupfer, Eisen, Zink etc. Diesen Kupferstein röstet man in einem Flammofen mit genauer Regelung der Hitze derart, dass die anfangs entstandenen Sulfate des Kupfers und Eisens wieder zersetzt werden und sich in Kupfer- und Eisenoxyd verwandeln, während das schwefelsaure Silber noch nicht zersetzt ist. Dieses zieht man durch Wasser aus und fällt das Silber durch Kupfer oder Eisen, während die ausgelaugten Rückstände auf Kupfer verschmolzen werden. Man pflegt auch Kupferstein mit Kochsalz zu rösten, wobei Chlorsilber sich bildet, welches man durch heisse Kochsalzlösung auszieht. Derartige Verfahren heissen Extraktionsmethoden.

Der bei weitem grösste Theil des Silbers wird aber in Amerika durch einen eigenthümlichen Prozess, die Amalgamation, gewonnen, mit welcher keine Schmelz- und Röstarbeiten verknüpft sind, für die es dort meistens an Brennmaterial fehlen würde. Unter den Modifikationen dieser Arbeit ist der sogenannte Patioprozess die älteste. Das mit Wasser äusserst fein gemahlene Erz wird in Haufen mit Kochsalz gemengt, und dann mit Magistral, d. h. geröstetem Kupferkies versetzt, dessen wirksamer Theil schwefelsaures Kupfer ist. Aus diesem und dem Chlornatrium entsteht Kupferchlorid, dies zersetzt die Silbererze, und indem man dann Quecksilber hinzubringt, entsteht ein Silberamalgam, welches beim Erhitzen das Silber hinterlässt. In den silberreichen Distrikten Nordamerikas (Nevada, Colorado, Californien) reibt man den Erzbrei in eisernen Pfannen mit Quecksilber zusammen und erhält so ebenfalls Silberamalgam (Washoeprozess).

Auch in Europa (Freiberg, Ungarn) hatte die Amalgamation, freilich in sehr modificirter Gestalt, Eingang gefunden, ist aber durch Extraktionsprozesse verdrängt worden.

Um reines Silber aus Silbermünzen darzustellen, löst man sie in Salpetersäure, schlägt es durch Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz nieder, bringt das Chlorsilber mit Wasser, Zink und

etwas Säure zusammen, und schmilzt das reducirte Silber unter kohlensaurem Kali oder Natron (Potasche, Soda) ein.

Das Silber krystallisirt wie das Gold in den Formen des regulären Systems, zeichnet sich durch seine weisse Farbe und starken Glanz aus, ist fast so geschmeidig wie das Gold, denn Blattsilber erreicht die Stärke von $\frac{1}{4000}$ Millimeter, und hat ein V. G. von 10,5. Es schmilzt leichter als Gold und Kupfer. Wenn an der Luft geschmolzenes Silber sich abkühlt, so tritt kurz vor dem Erstarren eine Gasentwickelung ein, in Folge deren Silberkörner umhergeworfen werden (das Spratzen des Silbers). Die Ursache ist eine Absorption von Sauerstoff. An der Luft oxydirt es sich nicht und löst sich in Salpetersäure, in der Wärme auch in Schwefelsäure.

Das Silber nennt man gleich dem Kalium und Natrium ein einwerthiges Element, weil es gleich diesen und dem Wasserstoff sich mit nur einem At. Chlor etc. verbindet. Auch sind Silbersalze häufig isomorph den entsprechenden Alkalisalzen.

Haloidsalze des Silbers.

Chlorsilber $AgCl$. Kommt als Silberhornerz vor, bildet sich auf trockenem und nassem Wege und ist in dem Grade unlöslich, dass Chlorwasserstoffsäure die geringste Menge Silber in einer Flüssigkeit fällt. Es bildet einen weissen käsigen Niederschlag, schmilzt in der Hitze, wird durch Wasserstoff, durch Metalle, durch Schmelzen mit Alkalien u. s. w. reducirt und ist in Ammoniak, nicht aber in Säuren löslich.

Bromsilber $AgBr$ findet sich gleichfalls als Mineral, fällt aus Silberlösungen durch lösliche Brommetalle (Bromkalium) und hat eine gelbliche Farbe.

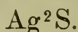
Jodsilber AgJ ist gleichfalls ein gelber Niederschlag, welchen Jodmetalle (Jodkalium) in Silberlösungen hervorbringen.

Diese drei Salze färben sich am Licht dunkler. Hierbei entstehen kleine Mengen eines Subchlorürs Ag^2Cl etc., welches sich leicht in $AgCl$ und Silber zersetzt. Dieser Vorgang liegt dem gewöhnlichen Verfahren in der Photographie zum Grunde.

Oxyde des Silbers.

Kaliumhydroxyd fällt aus Silberlösungen braunes *Silberoxyd* Ag^2O, welches in der Hitze zu Metall wird. Durch Eisenoxydul, Manganoxydul und andere ähnliche niedere Oxyde wird es in schwarzes *Silberoxydul* Ag^4O verwandelt. Durch den elektrischen Strom wird aus Silberlösungen ein gleichfalls schwarzes *Silbersuperoxyd* AgO abgeschieden.

Schwefelsilber.


Ag^2S.

Das natürliche ist der Silberglanz. Künstlich erhält man es durch Erhitzen von Silber mit Schwefel oder aus einer Silberlösung durch Schwefelwasserstoff. Schwarz, bei Luftabschluss in der Hitze unzersetzbar. In Folge seiner Bildung läuft Silber in Luft, die Schwefelwasserstoff enthält, braun oder schwarz an. Dasselbe erfolgt bei seiner Berührung mit faulenden schwefelhaltigen organischen Verbindungen (Eiweiss).

Silbersalze.

Salpetersaures Silber $AgNO^3$ krystallisirt aus der Lösung von Silber in Salpetersäure in zweigliedrigen Formen. Geschmolzen und mittelst einer Form in Stängelchen gegossen, dient es als Höllenstein in der Medizin. Durch organische Stoffe, z. B. durch die Oberhaut wird es zu Silber reducirt und färbt jene schwarz. Es ist ätzend und gleich den meisten Metallsalzen in gewissem Sinne ein Gift.

Silberlegirungen.

Für Münzen und Schmuckgeräth dienen Legirungen von Silber und Kupfer.

Die Reichssilbermünzen bestehen aus 9 Th. Silber und 1 Th. Kupfer.

Es ist das Normalgewicht von

einem Fünfmarkstück . . . = 27,75 Grm.,
einem Zweimarkstück . . . = 11,1 „

einem Markstück . . . . . = 5,55 Grm.,
einem 50 Pfennigstück . . . = 2,775 „

Auch der Frank ist dieselbe Legirung.

Schmuckwaaren sind oft (gleichwie goldene) von viel geringerem Gehalt.

Das Versilbern geschieht ähnlich dem Vergolden. Zum Versilbern von Glas dienen Lösungen von salpetersaurem Silber, welche man mit einem Alkali und einer reducirenden Substanz (Milchzucker oder weinsaure Salze) versetzt.

Um Münzen und sonstige Silberwaaren zu probiren, giebt es zwei Methoden. 1. die ältere, auf trockenem Wege, die Cupellation: die abgewogene Probe wird mit Blei zusammengeschmolzen, auf einer Kapelle, die mit Knochenasche ausgeschlagen ist, unter der Muffel abgetrieben (ähnlich dem Treiben im Grossen S. 163), und das zurückbleibende Silberkorn gewogen. 2. Die neuere volumetrische Probe: die Auflösung der Legirung in Salpetersäure wird mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt gefällt; aus dem Volum der verbrauchten Salzlösung folgt der Silbergehalt.

Quecksilber.

Hg = 200.
1 Mol. = 1 At.
2 Vol. = 1 At. = 1 Mol.

Nur an einzelnen Orten findet sich das natürliche Schwefelquecksilber, der Zinnober (Idria in Oestreich, Almaden in Spanien, Californien, Peru, China). Man gewinnt das Metall aus ihm, indem man ihn in eigenen Oefen bei Luftzutritt erhitzt; dadurch entstehen schweflige Säure und Quecksilberdämpfe, welche in Condensationsvorrichtungen sich zu dem flüssigen Metall verdichten.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall; bei −39° wird es fest. Es hat bei 0° ein V. G = 13,596. Schon bei mittlerer Luftwärme verdampft es, aber sein Siedepunkt liegt erst bei 360°. Das V. G. des Quecksilberdampfs ist = 100 (6,92 gegen Luft). Da

1 At. Quecksilber = 200 ist, so sind 2 Vol. = 1 At.; das Quecksilber macht folglich eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, dass 1 Vol. eines einfachen Gases = 1 At. des Körpers ist. Dies gilt für das Quecksilber im freien Zustande, denn in flüchtigen Quecksilberverbindungen muss das Vol. des Quecksilberdampfs = dem Atom = 200 angenommen werden. Quecksilberdämpfe wirken äusserst schädlich beim Einathmen.

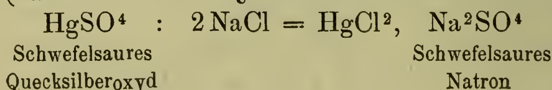
Das Quecksilber wird bei gewöhnlicher Temperatur nur durch aktiven Sauerstoff oxydirt; erhitzt man es an der Luft, so verwandelt es sich etwas unterhalb seines Siedepunkts allmälig in krystallisirtes rothes Oxyd. Dagegen verbindet es sich direkt mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel.

Es löst sich in Salpetersäure, und beim Erhitzen in Schwefelsäure auf.

Chlorquecksilber.

Es giebt zwei Verbindungen beider Elemente, Chlorid und Chlorür.

Quecksilberchlorid, $HgCl^2$. Diese Verbindung erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Chlorwasserstoffsäure oder durch Kochen von Quecksilber mit Schwefelsäure und Erhitzen des schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Chlornatrium in Glaskolben, in deren oberen Theil das Chlorid sublimirt (daher der Name Quecksilbersublimat oder Sublimat).



$$HgSO^4 : 2NaCl = HgCl^2, Na^2SO^4$$

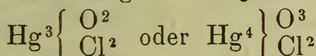
Schwefelsaures Quecksilberoxyd — Schwefelsaures Natron

Es bildet weisse zweigliedrige Krystalle oder krystallinische Stücke, deren V. G. = 5,4 ist, In der Hitze schmilzt es, siedet bei etwa 300°, und hat in Dampfform ein V. G = 135,5 (9,36 gegen Luft). Da

1 Vol.	Quecksilber	= 200 (s. oben)
2 „	Chlor	= 71
so ist 1 Mol. $HgCl^2$		= 271 = 2 Vol.

Das Quecksilberchlorid löst sich in 18 Th. kalten und in 4 Th. kochenden Wassers, leichter noch in Alkohol auf. Es gehört zu den stärksten Metallgiften, und wird als Arzneimittel (Mercurius sublimatus corrosivus), sowie zur Conservirung von Pflanzen und Thierstoffen benutzt.

Versetzt man seine Auflösung mit einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag von amorphem Quecksilberoxyd, HgO. Wendet man aber wenig von der starken Basis an, oder statt ihrer kohlensaures Alkali, so entstehen braune Fällungen von Quecksilberoxychlorid.



$$Hg^3\left\{\begin{matrix}O^2\\Cl^2\end{matrix}\right. \text{ oder } Hg^4\left.\begin{matrix}\\\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^3\\Cl^2\end{matrix}$$

Quecksilberchlorid bildet mit Chlorkalium oder Chlorammonium krystallisirende Doppelchloride, $R^2HgCl^4 + aq.$

Quecksilberchlorür, HgCl oder Hg^2Cl^2, entsteht beim Vermischen der Lösung von einem Quecksilberoxydulsalz mit Chlorwasserstoffsäure, oder beim Einleiten von schwefliger Säure in Chloridlösung als weisser Niederschlag; gewöhnlich stellt man es aber auf dieselbe Art wie Quecksilberchlorid dar, indem man das schwefelsaure Quecksilberoxyd mit eben soviel Metall zusammenreibt, als man aufgelöst hatte, und dies Gemisch mit Kochsalz sublimirt.*) Das Sublimat kocht man mit Alkohol aus, um jede Spur anhängenden Chlorids zu entfernen. Das Chlorür bildet viergliedrige Krystalle oder eine weisse strahlig krystallinische Masse, deren V. G = 7,1 ist, und die am Licht bräunlich wird. Es verflüchtigt sich in der Hitze ohne zu schmelzen; sein Dampf hat ein V. G. = 117,75 (8,14 gegen Luft). Da

1 Vol.	Quecksilber	= 200
1 „	Chlor	= 35,5
		= 235,5

so ist 1 Mol. = HgCl = 2 Vol. Dampf. Viele Chemiker nehmen das Mol. G. aber doppelt, $Hg^2Cl^2 = HgCl^2$ und glauben, das Quecksilberchlorür bilde 4 Vol. eines Gemenges von Quecksilberchlorid- und Quecksilberdampf, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen.

Quecksilberchlorür ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; doch wird es von Chlorwasserstoffsäure langsam in Chlorid und Metall zersetzt und dadurch grau. Durch Kalilauge (Auflösung von Kaliumhydroxyd), Ammoniak, Kalkwasser wird es geschwärzt, indem Quecksilberoxydul entsteht.

*) Oder man erhitzt ein Gemenge von 274 Th. Chlorid und 100 Th. Quecksilber.

Es ist unter dem Namen Calomel ein sehr wichtiges Arzneimittel.

Bromquecksilber.

Das Quecksilberbromid, $HgBr^2$, und das Quecksilberbromür, HgBr, haben in jeder Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

Jodquecksilber.

Quecksilberjodid, HgJ^2, stellt man dar durch Vermischen der Auflösungen von Chlorid und von Jodkalium. Es fällt als scharlachrothes Pulver nieder, ist löslich in Alkohol und bildet rothe viergliedrige Krystalle. Durch Schmelzen verwandelt es sich unter Freiwerden von Wärme in eine heteromorphe Modification, welche sich verflüchtigt und in gelben zweigliedrigen Krystallen sublimirt, die jedoch durch Reiben wieder in die rothe Modifikation übergehen. Es löst sich leicht in Jodkalium auf, und bildet ein gelbes krystallisirendes Doppeljodid, K^2HgJ^4.

Quecksilberjodür, HgJ, fällt als grüner Niederschlag aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Jodkalium, zersetzt sich aber am Licht in Jodid und Metall.

Oxyde und Basen des Quecksilbers.

Quecksilberoxyd, HgO, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder durch langes Erhitzen des Metalls an der Luft*) (S. 168). Es ist eine rothe schwere krystallinische Masse. Fällt man ein Quecksilberoxydsalz (das Chlorid) durch eine starke Basis, so erhält man einen gelben Niederschlag von feinzertheilten amorphem Quecksilberoxyd. Es schwärzt sich beim Erhitzen und zerfällt dann in Quecksilber und Sauerstoff. Es ist sehr giftig. Die eigentliche Basis der Quecksilberoxydsalze, H^2HgO^2, ist bis jetzt nicht bekannt.

Quecksilberoxydul, Hg^2O, fällt aus Quecksilberoxydul-

*) In älterer Zeit Merkurius praecipitatus ruber per se genannt.

salzen durch starke Basen als schwarzes Pulver nieder, zersetzt sich aber in der Wärme und am Licht in Oxyd und Metall. Die noch unbekannte Basis jener Salze würde HHgO sein.

Schwefelquecksilber.

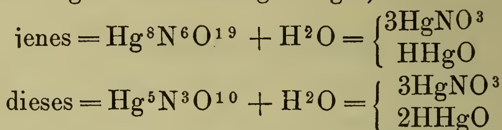
Quecksilbersulfuret, HgS, bildet fast das einzige Quecksilbererz, den Zinnober, welcher im sechsgliedrigen System krystallisirt, sich durch seine rothe Farbe und vollständige Flüchtigkeit in der Hitze auszeichnet. Viel Zinnober wird künstlich dargestellt, indem man die Bestandtheile in Fässern, die horizontal um ihre Axen sich drehen, zu schwarzem amorphem Schwefelquecksilber vereinigt und dies in Kolben sublimirt, wobei es in krystallisirten Zinnober übergeht. Schwefel und Quecksilber verbinden sich, wenn man sie zusammen erhitzt, unter Feuererscheinung zu Zinnober. Auch auf nassem Wege geht das schwarze amorphe Sulphuret in Zinnober über, z. B. durch Erwärmen eines Gemisches von Quecksilber und Schwefel mit Kalilauge; reibt man dasselbe anhaltend, so wird das zuerst entstandene schwarze Sulfuret plötzlich zu Zinnober. Der Grund dieser Verwandlung ist die Löslichkeit des Schwefelquecksilbers in einem Gemisch von Schwefelkalium und Kaliumhydroxyd, wobei sich ein krystallisirendes Salz, $K^2HgS^2 + 5\,aq$, bildet. Der Zinnober hat ein V. G. = 8, schwärzt sich beim Erhitzen und giebt in höherer Temperatur an der Luft Quecksilberdämpfe und schweflige Säure. Er ist nur in Königswasser auflöslich. Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberoxydsalzen die schwarze amorphe Modifikation. Bei Anwendung von Quecksilberchlorid entsteht anfangs ein weisser Niederschlag von Chlorschwefelquecksilber, $Hg^3S^2Cl^2$.

Diquecksilbersulfuret, Hg^2S, fällt als schwarzer Niederschlag aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoff, und zersetzt sich leicht in HgS und Hg.

Salpetersaures Quecksilber.

Die Nitrate des Quecksilbers bilden sich beim Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure; ist das Metall im Ueberschuss, so entstehen nur Oxydulsalze. Zuerst krystallisirt zwei- und

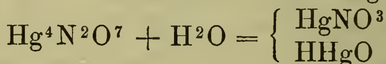
eingliedriges normales Nitrat, $2HgNO^3 + aq$, welches beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes zersetzt wird. Später krystallisiren basische Salze, ein meist nadelförmiges und ein eingliedriges,



$$\text{ienes} = Hg^8N^6O^{19} + H^2O = \begin{cases} 3HgNO^3 \\ HHgO \end{cases}$$

$$\text{dieses} = Hg^5N^3O^{10} + H^2O = \begin{cases} 3HgNO^3 \\ 2HHgO \end{cases}$$

Diese Salze zersetzen sich schon durch kaltes Wasser in das normale Nitrat und das schon erwähnte gelbe Nitrat,



$$Hg^4N^2O^7 + H^2O = \begin{cases} HgNO^3 \\ HHgO \end{cases}$$

welches durch längere Einwirkung des kochenden Wassers sich schwärzt, indem sich Quecksilber abscheidet, und salpetersaures Quecksilberoxyd sich auflöst.

Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salpetersäure entsteht salpetersaures Quecksilberoxyd, HgN^2O^6, welches schwer krystallisirt.

Das Quecksilber bildet mit den meisten Metallen isomorphe Mischungen, Amalgame genannt, die zum Theil krystallisiren. Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel.

Im Chlorid und Oxyd ist das Quecksilber zweiwerthig, im Chlorür und Oxydul aber einwerthig, gleich dem Silber und den Alkalimetallen.

Diejenigen Chemiker, welche das Mol. des Chlorürs als Hg^2Cl^2 betrachten, müssen auch $HgHg = Hg$ als zweiwerthig ansehen.

Kupfer.

$Cu = 63{,}4$.

Das Kupfer findet sich metallisch (gediegen), oxydirt, besonders aber als Schwefelkupfer; am häufigsten ist der Kupferkies (Schwefelkupfer und Schwefeleisen).

Kupfererze werden gewöhnlich geröstet und mit Zuschlag von Schlacken, Flussspath u. s. w. verschmolzen; das Resultat

dieses Prozesses (Roharbeit) ist Kupferstein (Rohstein), ein Gemisch der Sulfurete von Kupfer und Eisen, häufig Silber, Blei, Zink, Nickel etc. enthaltend. Duch wiederholtes Rösten und Schmelzen (Concentriren oder Spuren) erhält man einen kupferreicheren Stein, Spurstein, welchen man stärker röstet und dann reducirend schmilzt. Das Produkt, Schwarzkupfer (Rohkupfer), ist ein unreines sprödes Metall, welches einem oxydirenden Schmelzprozess in Heerden (das Gaarmachen) oder in Flammöfen (das Raffiniren) unterworfen wird, wodurch die fremden Metalle oxydirt und verschlackt werden. Reich an Eigenthümlichkeiten sind die Kupferhüttenprozesse im Mansfeldischen (die Kupferschieferarbeit) und die in Wales.

Das Kupfer ist durch seine rothe Farbe ausgezeichnet; es krystallisirt in regulären Formen, ist sehr geschmeidig und zähe, hat ein V. G. = 8,8, und schmilzt weit schwerer als Silber. An der Luft geglüht, oxydirt es sich zu Oxydul, dann zu Oxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag); an feuchter Luft oder in der Erde überzieht es sich allmälig mit einer grünen Schicht von kohlensaurem Kupferoxyd (edlem Grünspan). Es löst sich am leichtesten in Salpetersäure auf; Chlorwasserstoffsäure greift es nicht an; verdünnte Schwefelsäure löst es bei Luftzutritt langsam auf,*) concentrirte beim Erhitzen (S. 74). Die Kupferauflösungen sind blau (Chlorid grün). Sie werden von Ammoniak intensiv blau gefärbt; Eisen fällt das Kupfer aus ihnen metallisch.

Chlorkupfer.

Man kennt ein Chlorid und ein Chlorür.

Kupferchlorid, $CuCl^2$, durch Auflösen von Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen der grünen Flüssigkeit, und Erhitzen des Rückstandes. Braungelbe Masse. Krystallisirt als $CuCl^2 + 2\,aq$ mit grüner Farbe.

Kupferchlorür, Cu^2Cl^2, erhält man durch starkes Erhitzen des Chlorids, welches die Hälfte Chlor verliert; oder durch Erhitzen von Kupfer in Chlor; oder durch Auflösen von Kupferoxydul in Chlorwasserstoffsäure. Im letzteren Fall ent-

*) Dasselbe thun auch organische Säuren, z. B. Essigsäure, daher Vorsicht bei Anwendung kupferner Gefässe zur Bereitung von Speisen. Kupfersalze wirken brechenerregend, selbst giftig.

steht eine gelbbraune Auflösung, aus welcher das Kupferchlorür durch Wasser als weisses krystallinisches Pulver gefällt wird. Es löst sich farblos in Ammoniak, allein diese Auflösung wird an der Luft schnell blau. Gas-V. G. = 98,9.

Basen und Oxyde des Kupfers.

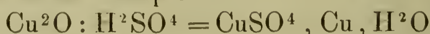
Es sind vier Oxyde bekannt, in welchen der Sauerstoff sich = 1 : 2 : 4 : 6 verhält: Suboxydul, Oxydul, Oxyd, Sesquioxyd.

Kupferoxyd, CuO. Durch Glühen von Kupfer an der Luft, oder durch Erhitzen von salpetersaurem oder kohlensaurem Kupferoxyd erhält man es in Form eines schwarzen Pulvers. Es wird von Wasserstoff, Kohle u. s. w. zu Kupfer reducirt, und von Säuren mit blauer Farbe zu Kupferoxydsalzen aufgelöst.

Es ist das Anhydrid des Kupferhydroxyds, der Basis dieser Salze. Diese Basis erhält man durch Zusatz von Kaliumhydroxyd zu der Auflösung der Salze; sie ist schön blau gefärbt und $= H^2CuO^2$ (dihydrische Basis). Durch Erhitzen zerfällt sie, selbst unter Wasser, in schwarzes Anhydrid CuO und Wasser.

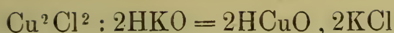
Kupferoxyd dient zur Darstellung blauer und grüner Gläser und Emaillen.

Kupferoxydul, Cu^2O = ϾuO, kommt als Mineral, Rothkupfererz, in braunrothen regulären Krystallen vor, und bildet sich beim Rösten von Schwefelkupfer mit denselben Eigenschaften. In feinzertheiltem Zustande ist es ein hellrothes Pulver, welches niederfällt, wenn man die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, vermischt mit Traubenzucker oder anderen reducirenden organischen Körpern, mit Kalilauge versetzt und erhitzt. (Deshalb ist eine Kupferauflösung ein Reagens für Zucker). In Chlorwasserstoffsäure löst es sich zu Kupferchlorür auf (S. 173) Mit verdünnter Schwefelsäure bildet es schwefelsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer.



$$Cu^2O : H^2SO^4 = CuSO^4 , Cu , H^2O$$

Durch Behandlung von Kupferchlorür mit Kalilauge scheidet sich ein gelber Körper aus, die Basis der Kupferoxydsalze, Kupferhydroxydul.



$$Cu^2Cl^2 : 2HKO = 2HCuO\ ,\ 2KCl$$

Basis

Setzt man zu weissem Glase Kupferoxydul, und schmilzt dasselbe ein, so ist das Glas farblos, wird aber durch Behandlung im Feuer intensiv roth. Mit diesem rothen Glase überzieht man weisses Glas (Ueberfangsglas).

Kupfersuboxydul, Cu^4O. Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorür in Kalilauge eine Kupferoxydauflösung, so bildet sich gelbes Hydroxydul, dann grünes Suboxydul, endlich rothes metallisches Kupfer, daher ist es schwer, den grünen Körper rein zu erhalten. Er oxydirt sich an der Luft und ist ein Analogon des Silberoxyduls Ag^4O.

Kupfersesquioxyd, (Kupfersäure). Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kali auf das blaue Kupferhydroxyd H^2CuO^2 entsteht eine rothe Auflösung, in welcher das Kalisalz jener höheren Oxydationsstufe enthalten ist. Sie selbst aber ist noch nicht für sich bekannt, da ihre Verbindung sehr leicht in Kali, Kupferoxyd und Sauerstoff zerfällt, scheint aber Cu^2O^3 zu sein.

Schwefelkupfer.

Dem Oxyd und dem Oxydul entsprechen zwei Sulfurete.

Kupfersulfuret, CuS, lässt sich nur aus Kupferoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff erhalten. Ist schwarz und zersetzt sich beim Erhitzen in Dikupfersulfuret und Schwefel. Kommt in geringer Menge in der Natur vor (Kupferindig).

Dikupfersulfuret, Cu^2S = ȻuS, bildet den Kupferglanz, ferner einen Bestandtheil der übrigen geschwefelten Kupfererze, aller Kupfersteine (S. 173) und entsteht beim Erhitzen von Kupfer mit Schwefel. Beide Elemente verbinden sich sehr leicht mit einander; in fein zertheiltem Zustande schon beim Zusammenreiben; Kupfer verbrennt in Schwefeldampf mit vielem Glanz und starker Wärmeentwicklung. Die Verbindung ist dimorph, denn die künstlich dargestellte krystallisirt regulär, der Kupferglanz zweigliedrig.*) Es ist grauschwarz, verwandelt sich beim Rösten theils in Oxydul und Oxyd, theils in schwefelsaures Kupferoxyd.

*) Auch das Ag^2S ist isomorph und in beiden Formen (welche als Mineralien vorkommen) isomorph mit Cu^2S.

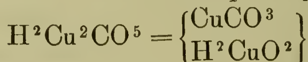
Buntkupfererz heisst eine isomorphe Mischung von ȻuS, CuS und FeS. Der Kupferkies, das wichtigste Kupfererz, ist $\left.\begin{matrix}CuS\\FeS\end{matrix}\right\}$

Kupfersalze.

Schwefelsaures Kupferoxyd, $CuSO^4$, ist das wichtigste der Kupferoxydsalze. Es bildet mit 5 Mol. Wasser blaue eingliedrige Krystalle, welche Kupfervitriol (blauer oder cyprischer Vitriol) heissen, und entsteht durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefelsäure (S. 173), oder durch Auflösen von Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure, wird aber in Grossen durch Rösten von Schwefelkupfer (künstlich bereitetem, oder Kupfersteinen, Kupferkies etc.) und Auslaugen mit Wasser, so wie bei der Silberscheidung durch Extraction und Affiniren (S. 164) gewonnen. Der Kupfervitriol löst sich in 4 Th. kalten Wassers auf, verliert beim Erwärmen das Krystallwasser und wird weiss. Beim Glühen giebt er die Anhydride von Schwefelsäure und von schwefliger Säure, so wie Sauerstoff, und hinterlässt schwarzes Kupferoxyd. In Ammoniak löst er sich mit intensivblauer Farbe zu einer Kupferammoniumverbindung auf.

Kupfervitriol findet vielfache technische Anwendung in der Färberei, zur Darstellung grüner und blauer Farben, zur Conservirung des Holzes (Eisenbahnschwellen) u. s. w.

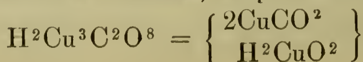
Kohlensaures Kupferoxyd. Das normale Carbonat $CuCO^3$ ist nicht bekannt. Der grüne Niederschlag, welchen kohlensaures Kali oder Natron in Kupferoxydsalzen bildet, ist



$$H^2Cu^2CO^5 = \left\{\begin{matrix}CuCO^3\\H^2CuO^2\end{matrix}\right\}$$

Diese Verbindung bildet ein schön grünes, zwei- und eingliedrig krystallisirtes Mineral, Malachit. Erst bei 300° verlieren diese Körper Kohlensäure und Wasser und hinterlassen schwarzes Kupferoxyd; beim Kochen mit Wasser aber tritt diese Zersetzung schon theilweise ein, wobei die grüne Farbe schwärzlich wird.

Ausserdem giebt es ein schön blaues gleichfalls zwei- und eingliedrig krystallisirtes Mineral, Kupferlasur



$$H^2Cu^3C^2O^8 = \left\{\begin{matrix}2CuCO^2\\H^2CuO^2\end{matrix}\right\}$$

Arsenigsaures Kupferoxyd. Aus Kupfervitriollösung fällt arsenige Säure ein grünes Salz (Scheele's Grün), welches als grüne Farbe dient. Noch schöner ist das arsenig-essigsaure Salz (Schweinfurter Grün).

Kupferlegirungen.

Siliciumkupfer. Eine solche Legirung erhält man direkt oder durch Schmelzen von Kupfer, Kieselfluorkalium und Kalium oder Natrium. Bei einem Gehalt von 12 pCt. Silicium ist sie fast weiss, hart und spröde. Durch Schmelzen derselben mit Kupfer gewinnt man (bei 5 pCt. Si) eine broncefarbige, welche für Maschinentheile sehr brauchbar ist.

Zinnkupfer. Hierher gehört das Kanonenmetall (Geschützmetall, Stückgut) und die antike Bronce mit 10 pCt. Zinn; das Glockenmetall (Glockenspeise) und die Legirung der chinesischen Becken (Gong-Gongs) mit 16—22 pCt. Zinn, sämmtlich von röthlicher Farbe; mit 66 pCt. Zinn erhält man die weisse Legirung für Teleskopspiegel. Aus den kupferreicheren Legirungen scheidet sich bei langsamer Abkühlung eine weisse sehr harte krystallisirte aus, welche Cu^6Sn ist. Die moderne Bronce besteht aus Kupfer und Zink, etwas Zinn und selbst Blei.

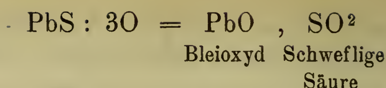
Messing und Neusilber sind zinkhaltige Legirungen. S. Zink.

Blei.

Pb = 207.

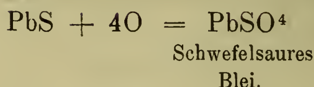
Das Blei findet sich vorzugsweise als Schwefelblei (Bleiglanz), seltener als kohlensaures (Weissbleierz), schwefelsaures (Bleivitriol), phosphorsaures (Pyromorphit) und arsensaures Blei (Mimetesit).

Die Gewinnung des Blei's aus dem Bleiglanz, PbS, erfolgt dadurch, dass man ihn in einem Flammofen eine Zeit lang bei Luftzutritt glüht (röstet), und dann bei verstärktem Feuer die Masse zum Schmelzen bringt, wodurch Blei ausfliesst. Das Schwefelblei verwandelt sich beim Rösten in ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Blei.



$$PbS : 3O = PbO , SO^2$$

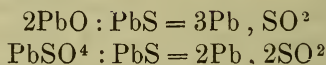
Bleioxyd, Schweflige Säure



$$PbS + 4O = PbSO^4$$

Schwefelsaures Blei.

Beide wirken in der zweiten Periode der Arbeit auf das unzersetzte Schwefelblei.



$$2PbO : PbS = 3Pb , SO^2$$
$$PbSO^4 : PbS = 2Pb , 2SO^2$$

Ist der Bleiglanz silberhaltig, so verschmilzt man ihn nach S. 163. Das beim Abtreiben des silberhaltigen Blei's (Werkblei's) entstandene Bleioxyd (Bleiglätte) reducirt man in Schachtöfen durch Kohle und erhält so metallisches Blei. Unreines Blei wird gelinde geschmolzen (gesaigert, raffinirt), wobei das reine abfliesst, und ungeschmolzene Legirungen von Blei mit Antimon, Kupfer, Zink etc. zurückbleiben.

Das Blei hat eine blaugraue Farbe und starken Glanz, krystallisirt in regulären Formen, ist weich und wenig fest; sein V. G. ist = 11,4. Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt schon bei 335°; in starker Hitze ist es flüchtig. An der Luft verliert es seinen Glanz, und bedeckt sich mit einer weissen Haut von kohlensaurem Blei. In Berührung mit Luft und kohlensäurehaltigem Wasser löst sich ein wenig als Hydroxyd auf; ist das Wasser hart, d. h. enthält es Chloride oder Sulfate, so ist dies nicht der Fall. An der Luft geschmolzen, verwandelt es sich in graues Suboxyd, dann in gelbes Oxyd. Es löst sich nur in Salpetersäure auf, denn wenn es auch von Chlorwasserstoffsäure und von Schwefelsäure angegriffen wird, so hindern doch die entstehenden schwerlöslichen Salze Chlorblei und schwefelsaures Blei, weil sie sich niederschlagen, den weiteren Angriff. Deshalb sind Bleipfannen und Kessel bei vielen technisch-chemischen Arbeiten mit Säuren die zweckmässigsten. Bei Luftzutritt lösen aber auch schwache Säuren, z. B. organische, wie Essigsäure, Blei auf, daher Bleigefässe bei der Zubereitung von Nahrungsmitteln nicht anwendbar sind.

Chlorblei.

Es giebt nur eine Verbindung, $PbCl^2$, ein weisses krystallinisches Pulver, beim Vermischen von Bleiauflösungen mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium etc. sich abscheidend. Es ist in Wasser schwer löslich, und schmilzt beim Erhitzen.

Bromblei, $PbBr^2$, ist dem Chlorid ganz ähnlich.

Jodblei, PbJ^2, ist ein schön gelber Niederschlag aus Bleiauflösungen und Jodkalium.

Basis und Oxyde des Blei's.

Man kennt ein Suboxyd, Oxyd, Sesquioxyd und Dioxyd (Superoxyd) des Blei's.

Bleisuboxyd, Pb^2O, ein schwarzes Pulver, entsteht beim Erhitzen des Blei's an der Luft, reiner durch Erhitzen von oxalsaurem Blei bei Luftausschluss. Mit Säuren zersetzt es sich in Bleioxyd und Blei.

Bleioxyd, PbO. Durch Schmelzen von Blei bei Luftzutritt, oder durch Erhitzen von kohlensaurem oder salpetersaurem Blei erhält man es als gelbes Pulver (Massikot), schmelzbar, dabei aber krystallinisch und roth werdend. Ein geschmolzenes Bleioxyd ist die Bleiglätte (S. 178), welche freilich fast immer Kupfer, Eisen, Thonerde, Kalk, Kieselsäure enthält. An der Luft zieht jedes Bleioxyd Wasser und Kohlensäure an und zerfällt zu weissem Pulver. Mit den Silikaten (Glas, Thon) schmilzt es sehr leicht zusammen.

Versetzt man eine Bleiauflösung mit Kalilauge, so entsteht ein weisser Niederschlag; dies ist die Basis der Bleisalze, Bleihydroxyd, H^2PbO^2, welches beim Erhitzen in Wasser und Bleioxyd (Anhydrid) zerfällt.

Beide Körper lösen sich in einem Ueberschuss von Kalilauge oder anderen starken Basen auf; das Hydroxyd spielt hierbei die Rolle einer Säure. Aus der Auflösung in Kali- oder Natronlauge krystallisirt das Anhydrid von gelber oder rother Farbe.

Mennige, ein schön rothes Pulver, wird durch gelindes Erhitzen des gelben amorphen Bleioxyds (des Massikots) bei Luftzutritt dargestellt, und ist Pb^3O^4. Entwickelt mit Chlor-

wasserstoffsäure Chlor, zersetzt sich mit Salpetersäure in Bleioxyd, welches sich auflöst, und in braunschwarzes Dioxyd, welches zurückbleibt. Beim Erhitzen hinterlässt sie Bleioxyd, während Sauerstoff entweicht. Man betrachtet die Mennige gewöhnlich als PbO, Pb^2O^3. Dient als Farbe.

Bleisesquioxyd, Pb^2O^3. Fällt aus der Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge durch ein unterchlorigsaures Salz als rothbrauner Niederschlag. Verhält sich gegen Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, und beim Erhitzen wie Mennige.

Bleidioxyd (Bleisuperoxyd) PbO^2, wird aus dem Sesquioxyd oder aus Mennige durch Salpetersäure erhalten. Braunschwarz; giebt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, beim Erhitzen Bleioxyd und Sauerstoff, und verwandelt sich in dem Anhydrid der schwefligen Säure unter Erhitzung in weisses schwefelsaures Blei.

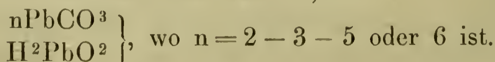
Schwefelblei.

Der Bleiglanz ist Bleisulfuret, PbS; künstlich durch Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel darstellbar; krystallisirt in regulären Formen und hat ein V. G. = 7,5. Durch Fällung von Bleiauflösungen mit Schwefelwasserstoff fällt amorphes schwarzes Schwefelblei nieder. Die Verbindung schmilzt schwerer als das Metall.

Bleisalze.

Salpetersaures Blei, PbN^2O^6, durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure, bildet farblose oder weisse reguläre Krystalle, die in Wasser etwas schwer löslich sind. Giebt beim Erhitzen Bleioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff.

Kohlensaures Blei. Im Mineralreich findet man das normale Salz $PbCO^3$ als Weissbleierz in weissen glänzenden zweigliedrigen Krystallen. Kohlensaures Natron giebt in Bleiauflösungen einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Temperatur und Verdünnung sich ändert, der aber stets ein basisches Salz ist,



$$\left.\begin{array}{l} nPbCO^3 \\ H^2PbO^2 \end{array}\right\}, \text{ wo } n = 2 - 3 - 5 \text{ oder } 6 \text{ ist.}$$

Mit dem Namen Bleiweiss bezeichnet man ein Gemenge

dieser basischen Carbonate, in welchem gewöhnlich das zuerst angeführte (n = 2) vorherrscht. Man stellt es durch Einleiten von Kohlensäure in die Auflösung von basisch essigsaurem Blei (durch Kochen von Essigsäure mit überschüssiger Bleiglätte) dar. Ist so viel gefällt, dass die Flüssigkeit nicht mehr basisch (alkalisch) reagirt, so fällt sich bei weiterem Einleiten von Kohlensäure das unter dem Mikroskop krystallisirt erscheinende normale Carbonat.

Die ältere (holländische) Methode der Bleiweissbereitung besteht darin, dass man Bleiplatten in Töpfe steckt, die etwas Essig enthalten, sie bedeckt und mit Lohe oder Mist umhüllt längere Zeit stehen lässt. Es scheint, dass hierbei die Bildung von basisch essigsaurem Blei der des Bleiweisses vorangeht. Das Bleiweiss, eine viel gebrauchte weisse Anstrichfarbe, wird in den billigeren Sorten mit feingemahlenem Schwerspath, auch mit Kreide versetzt.

Schwefelsaures Blei, $PbSO^4$, kommt als Bleivitriol vor, und fällt aus Bleiauflösungen durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze in Form eines weissen Pulvers. Es ist selbst in Säuren kaum auflöslich und in der Hitze unzersetzbar.

Unter den Mineralien finden sich mehrere Schwefelsalze des Blei's, insbesondere Schwefelantimonblei, welches einen Bestandtheil des Bournonits bildet.

Bleilegirungen.

Zinnblei. Das Zinn wird häufig mit Blei legirt verarbeitet. Das Schnellloth der Klempner besteht ebenfalls aus Zinn und Blei. Schmilzt man beide zusammen, so erstarrt beim Abkühlen die Mischung $PbSn^3$ bei 187° in der übrigen noch flüssigen Masse. Als Rose'sches Metall bezeichnet man ein Gemisch aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth, welches schon bei 94°, also unterhalb des Kochpunkts vom Wasser, schmilzt. Man bedient sich seiner oder ähnlicher leichtflüssiger Legirungen zur Herstellung von Abgüssen und Formen für den Holzschnitt, Kattundruck u. s. w. Das Letternmetall der Schriftgiesser besteht aus Antimon und Blei.

Thallium.

Tl = 204.

Findet sich in sehr kleiner Menge in manchen Schwefelkiesen, und geht beim Rösten oder Verbrennen derselben in den Flugstaub oder in den Schlamm der Schwefelsäurekammern über. Ausserdem in Salzsoolen (Nauheim).

Das Thallium ist weiss, sehr weich, hat ein V. G. = 11,8, schmilzt schon bei 290°, verflüchtigt sich beim Glühen und färbt blaue Flammen grün. An der Luft bedeckt es sich fast so rasch wie die Alkalimetalle mit einer weissen Hydroxydschicht, ebenso unter Wasser, Alkohol etc, und lässt sich am besten in concentrirter Glycerinlösung aufbewahren. Es wird von Salpetersäure und Schwefelsäure, kaum aber von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Durch Verbrennen des Thalliums entsteht braunes Thalliumoxyd, Tl^2O, welches sich in Wasser zu einer alkalischen und ätzenden Flüssigkeit auflöst. Aus dieser Auflösung scheidet sich beim Verdunsten die Basis der Salze, Thalliumhydroxyd = HTlO, als krystallinischer Körper ab, welcher aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Die Thalliumoxydsalze besitzen ein hohes V. G., sind isomorph mit den Kalisalzen, z. B. das Sulfat, Tl^2SO^4, das Nitrat, $TlNO^3$, das löslichste von allen. Chlorwasserstoffsäure fällt aus ihnen schwerlösliches Thalliumchlorid, TlCl, welches dem Chlorblei höchst ähnlich ist*). Zink scheidet aus den Lösungen dieser Salze krystallisirtes Thallium ab.

Aus der Auflösung des Metalls in Königswasser erhält man gelbe Blättchen von Thalliumtrichlorid, $TlCl^3$, welches schwer löslich ist. Vermischt man seine Lösung mit Kalilauge, so schlägt sich ein brauner Körper nieder, welcher Thalliumsesquioxyd = Tl^2O^3 ist. Derselbe löst sich in Säuren auf, und aus den Auflösungen krystallisiren Dithalliumsalze (in 1 Mol. 2 Tl = Ŧl enthaltend).

Das Thallium ist in wissenschaftlicher Hinsicht von grossem Interesse; es steht einerseits dem Kalium, andererseits dem Mangan, Chrom etc. nahe.

Die Thalliumsalze sind giftig.

Das Thallium wurde 1862 gleichzeitig von Crookes und Lamy entdeckt, und ist noch sehr selten. Es zeigt im Spectrum eine grüne Linie.

Indium.

In = 113,7.

Höchst selten, in einigen Zinkblenden und in manchem Flugstaub von Röstöfen in geringer Menge vorkommend. Ein weisses, dehnbares und weiches Metall, V. G. 7,4, sehr leicht, schon bei 176° schmelzend. Es bildet ein weisses flüchtiges Indiumchlorid $InCl^3$, dessen Gas-V. G. = 110,1 ist.

---

*) Das Jodid ist gelb, gleich dem Jodblei. Gegen Platinchlorid verhalten sich die Thalliumsalze wie die des Kaliums und Ammoniums.

Aus seinen Lösungen in Säuren erhält man weisse Salze, aus welchen durch starke Basen Indiumhydroxyd H^3InO^3 fällen, das beim Erhitzen hellgelbes Indiumoxyd In^2O^3 hinterlässt. Schwefelwasserstoff fällt Indiumsalze gelb.

Indium färbt die Löthrohrflamme blau und zeigt im Spectrum eine blaue Linie. Es wurde 1863 von Reich und Richter entdeckt.

Gallium.

Ga = 70.

Neuerlich in einigen Zinkblenden in geringer Menge gefunden. Ein weisses, weiches Metall, dessen V. G. 5,9 ist und welches schon bei 30° schmilzt. Es bildet ein gelblich-weisses, leicht schmelzbares und flüchtiges Chlorid Ga^2Cl^6 und ein weisses Oxyd Ga^2O^3. Von Schwefelammonium wird es weiss gefällt.

Es zeigt im Funkenspectrum zwei violette Linien und wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran entdeckt.

Kadmium.

Cd = 112.

1 Mol. = 1 At.

2 Vol. = 1 At. = 1 Mol.

Der Greenockit, ein sehr seltenes Mineral, ist Schwefelkadmium. Die sehr häufige Zinkblende (Schwefelzink) enthält oft Schwefelkadmium, und der Zinkspath (kohlensaures Zink) enthält zuweilen kohlensaures Kadmium. Daher gewinnt man das Kadmium gemeinschaftlich mit dem Zink, und da es flüchtiger als dieses ist, so ist das zuerst destillirende Zink am reichsten an Kadmium. Ein solches Zink löst man in einer Säure auf, fällt das Kadmium durch Schwefelwasserstoff, verwandelt das Schwefelkadmium in Oxyd und reducirt dies durch Kohle oder Wasserstoff.

Das Kadmium ist zinnweiss, weich und geschmeidig; es krystallisirt in regulären Formen und hat ein V. G. = 8,6. Es ist leichter schmelzbar und flüchtiger als Zink*). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu braunem Oxyd. Es löst sich in den Säuren leicht auf.

*) Der Kadmiumdampf hat ein V. G. = 56, mithin sind, gleichwie beim Quecksilber, 2 Vol. = 1 At.

Alkalien geben in den Auflösungen der Kadmiumsalze einen weissen Niederschlag von Kadmiumhydroxyd, H^2CdO^2, der Basis der Salze, welcher durch Erhitzen in Wasser und das schon erwähnte braune Kadmiumoxyd, CdO, zerfällt; dieses krystallisirt in regulären Formen, hat ein V. G. = 8,1, lässt sich auch durch Erhitzen des kohlensauren oder salpetersauren Kadmiums erhalten, und ist unschmelzbar und feuerbeständig.

Kadmiumchlorid, $CdCl^2$, ist schmelzbar, flüchtig und leicht löslich. Schwefelsaures Kadmium krystallisirt als $3CdSO^4 + 8$ aq. Kohlensaures Kadmium, als Niederschlag erhalten, ist $CdCO^3$.

Schwefelkadmium, CdS. Das natürliche ist der gleich dem Zinnober sechsgliedrig krystallisirte Greenockit. Im amorphen Zustande erhält man die Verbindung durch Zersetzung der Kadmiumsalze mit Schwefelwasserstoff als schön gelben Niederschlag, als Malerfarbe brauchbar. Es wird durch Schmelzen für sich oder mit Alkali und Schwefel in den krystallisirten Zustand übergeführt, und hat dann ein V. G. = 4,6.

Das Kadmium ist gleichfalls ein zweiwerthiges Element.

Kadmiumlegirungen. Sie sind sehr leichtflüssig; ein Schnellloth aus Blei, Zinn und Kadmium ist sehr zähe, lässt sich gut hämmern und walzen, und ein Rose'sches Metall, (S. 181), mit Kadmium versetzt, schmilzt schon bei 70°.

Das Kadmium wurde 1818 von Herrmann und von Stromeyer fast gleichzeitig entdeckt.

Zink.

Zn = 65.

Findet sich als Zinkoxyd (Rothzinkerz), als Schwefelzink (Zinkblende), als kohlensaures Zink (Zinkspath und Zinkblüthe), und als kieselsaures Zink (Kieselzinkerz).

Das meiste Zink wird aus dem Zinkspath (Galmei) gewonnen, welcher gebrannt und dadurch in Zinkoxyd verwandelt wird, worauf man ihn mit Kohlenklein mengt und in feuerfesten thönernen Retorten (Muffeln) oder Röhren glüht. Das

reducirte Zink verflüchtigt sich, und das durch Abkühlung verdichtete flüssige Metall wird in Vorlagen gesammelt. Man schmilzt es in eisernen Kesseln, giesst es in Platten und walzt diese zu Blech.

Das Zink krystallisirt sechsgliedrig, hat körnigen oder blättrigen Bruch und bläulichweisse Farbe. Es ist etwas spröde, bei 100—150° geschmeidig, bei 200° wieder sehr spröde. Es hat ein V. G. = 7,0—7,15, je nachdem es in starker oder mässiger Hitze geschmolzen war; gewalztes wiegt bis 7,2. Es schmilzt noch vor dem Glühen bei etwa 400°, und verwandelt sich in stärkerer Hitze in Dampf. An der Luft bedeckt es sich mit einer grauen Haut von kohlensaurem Zink; erhitzt, verbrennt es mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd. In Säuren löst es sich leicht auf.

Zinkoxyd und Zinkhydroxyd.

Alkalien bilden in Zinkauflösungen einen weissen Niederschlag, Zinkhydroxyd, die Basis der Zinksalze, H^2ZnO^2. Durch Erhitzen zerfällt derselbe in Wasser und Zinkoxyd, ZnO, welches beim Verbrennen von Zink oder beim Glühen von kohlensaurem Zink gleichfalls zurückbleibt. Weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelbes Pulver. Krystallisirtes Zinkoxyd bildet sich bei Hüttenprocessen (Zinkofenbruch) und findet sich als Rothzinkerz. Zinkoxyd ist unschmelzbar und feuerbeständig, und wird in starker Hitze von Wasserstoff und von Kohlenoxyd reducirt.

Es wird in neuerer Zeit durch Verbrennen von Zinkdämpfen dargestellt, als Zinkweiss in den Handel gebracht, und anstatt des Bleiweisses als weisse Anstrichfarbe benutzt.

Schwefelzink.

Die Zinkblende ist Schwefelzink, ZnS. Sie krystallisirt regulär, hat eine gelbe, braune oder schwarze Farbe und enthält dann Schwefeleisen in isomorpher Beimischung. Schwefel und Zink verbinden sich direkt nicht gut. Schwefelwasserstoff fällt aus Zinksalzen weisses amorphes Schwefelzink.

Zinksalze.

Das Zink ist ein zweiwerthiges Element, und seine Salze sind in der Regel isomorph mit denen des Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts und Magnesiums.

Chlorzink, $ZnCl^2$, ist schmelzbar und flüchtig.

Schwefelsaures Zink, durch Auflösen von Zink in ver dünnter Schwefelsäure, krystallisirt als $ZnSO^4 + 7$ aq in zweigliedrigen Formen. Es wird im Grossen durch Rösten und Auslaugen von Zinkblende gewonnen und als Zinkvitriol (weisser Vitriol), der aber oft eisen- und kupferhaltig ist, für Arzneizwecke und bei der Bereitung von Firnissen gebraucht. In starker Glühhitze zersetzt sich das Salz in Zinkoxyd, schweflige Säure und Sauerstoff.

Kohlensaures Zink. Der Zinkspath oder Galmei ist das normale Carbonat $ZnCO^3$. Durch Fällung von schwefelsaurem Zink mit Kalibicarbonat erhält man einen krystallinischen wasserhaltigen Niederschlag $= 2ZnCO^3 + 3$ aq. Wendet man aber normales kohlensaures Alkali an, so ist der Niederschlag ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung je nach der Concentration und Temperatur wechselt, häufig aber $= H^4Zn^3CO^7 = \left.\begin{matrix} ZnCO^3 \\ 2H^2ZnO^2 \end{matrix}\right\}$ ist.

Zinklegirungen.

Die wichtigsten sind die aus Kupfer und Zink bestehenden, das Messing, welches 70 pCt. Kupfer, und der Rothguss, welcher 85 pCt. Kupfer enthält, wiewohl dies Verhältniss beider Metalle je nach der Anwendung abgeändert wird.

Eisen.

Fe = 56.

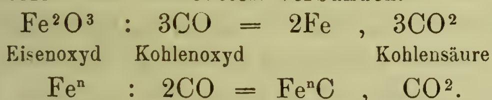
Das Eisen ist unter allen Metallen das verbreitetste, es findet sich oxydirt und geschwefelt. Metallisches Eisen kommt nur als Meteoreisen auf die Oberfläche der Erde.

Zur Gewinnung dieses wichtigen Metalls dienen blos die

oxydirten Verbindungen des Mineralreichs (Eisenerze). Diese sind: Magneteisen (Eisenoxydoxydul), Eisenglanz und Rotheisenstein (Eisenoxyd), Brauneisenstein (Eisenhydroxyd) und Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul).

Die Gewinnung des Eisens aus diesen Erzen ist eine indirekte, denn ihre Verschmelzung liefert Kohleneisen (Roheisen), aus welchem durch einen besonderen oxydirenden Schmelzprocess das metallische Eisen (Stabeisen) hervorgeh .

Die Eisenerze brechen theils in Quarz (Kieselsäure), theils in Kalkstein (kohlensaurem Kalk). Jene werden mit Kalkstein, diese mit Quarz oder anderen kieselsäurehaltigen Zuschlägen gemengt (beschickt), Erze beider Art werden direkt gemischt (gattirt), und die Beschickung wird in Schachtöfen mit Gebläse (Hohöfen) in der Art verschmolzen, dass man durch die obere Oeffnung (Gicht) abwechselnde Portionen der Beschickung und des Brennmaterials (Holzkohle, Koke, Steinkohle) einträgt. Durch die reducirenden glühenden Gase (Kohlenoxyd insbesondere) wird das Eisenoxyd reducirt, das Eisen aber sofort mit Kohlenstoff verbunden.



$$Fe^2O^3 \ : \ 3CO \ = \ 2Fe \ , \ 3CO^2$$

Eisenoxyd Kohlenoxyd Kohlensäure

$$Fe^n \ : \ 2CO \ = \ Fe^nC \ , \ CO^2.$$

Während das Kohleneisen (Roheisen) schmilzt, verbinden sich Kieselsäure und Kalk zu der gleichfalls flüssigen Hohofenschlacke, einem Kalksilikat, welche das Roheisen bedeckt. Dieses lässt man von Zeit zu Zeit aus dem Ofen in Sandformen fliessen, in denen es erstarrt.

Ausser Kohlenstoff (bis 5 pCt.) enthält das Roheisen kleine Mengen Silicium, selbst Phosphor, welche durch Reduktion von etwas Kieselsäure und Phosphorsäure der Beschickung entstanden sind, so wie häufig Mangan, welches in den Eisenerzen verbreitet ist.

Aus leichtschmelzbaren Erzen (Braun- und Spatheisenstein) und bei Holzkohlen, überhaupt unter Umständen, wo die Temperatur im Hohofen nicht zu hoch ist, entsteht weisses Roheisen; aus strengflüssigen Erzen erbläst man dagegen, namentlich bei Kokes, graues Roheisen. Jenes ist in seiner vollkommensten Form, dem Spiegeleisen, silberweiss, grossblättrig, äusserst hart und spröde; es löst sich in Chlorwasser-

stoffsäure auf, ohne dass Kohlenstoff sich abscheidet; das Wasserstoffgas ist mit dem Dampfe eines eigenthümlich riechenden Kohlenwasserstoffs gemengt. Im weissen Roheisen ist der Kohlenstoff ganz und gar an das Eisen gebunden. Graues Roheisen hat eine mehr oder weniger dunkle Farbe, ist blättrig oder körnig, viel weniger hart, selbst etwas geschmeidig, und daher allein für Guswaaren tauglich (Gusseisen), während das weisse zur Gewinnung von Stabeisen und Rohstahl dient. Beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure verhält es sich wie das weisse, lässt aber schwarze Blättchen von Graphit zurück, welche der Masse des Kohleneisens eingemengt waren; das graue Roheisen ist also ein Gemenge von kohlenstoffärmerem weissem Roheisen mit Graphit.

In Folge des Siliciumgehalts hinterlässt das Roheisen beim Auflösen eine Siliciumverbindung, während etwas Kieselsäure in die Auflösung geht. Der Phosphor verwandelt sich in Phosphorsäure. Die sehr kleine Menge Schwefel, welche in manchem Roheisen vorkommt, entweicht als Schwefelwasserstoff. Auch Kupfer findet sich oft vor.

Das Roheisen schmilzt in starker Rothglühhitze; das graue wird bei schneller Abkühlung weiss, hart und spröde. An der Luft geglüht, verliert es in Folge von Oxydation Kohlenstoff und wird stahl- und stabeisenartig.

Die Umwandlung des weissen Roheisens in Stabeisen erfolgt entweder durch Umschmelzen mit Holzkohlen und mit Hülfe des Gebläses in einem Heerd (Frischheerd, Frischfeuer), das Frischen des Eisens, oder in einem mit Steinkohlen gefeuerten Flammofen (Puddelofen), das Puddeln. In beiden Fällen oxydirt der atmosphärische Sauerstoff einen Theil Eisen, Kohlenstoff und Silicium, es entsteht kieselsaures Eisenoxydul (Frisch- und Puddlingschlacke) und der Ueberschuss des oxydirten Eisens (Oxydoxydul) zersetzt sich mit dem Rest des Kohlen- und Siliciumeisens, so dass das Eisen zuletzt in Stabeisen übergeht, wobei es seinen flüssigen Zustand verliert, und knetbare, teigige Massen (Luppen) bildet, welche unter dem Hammer ausgereckt werden.

Das Stabeisen enthält noch alle Bestandtheile des Roheisens, jedoch nur in sehr kleiner Menge (Kohlenstoff 0,04 — 0,5 pCt.). Es ist grauweiss, glänzend, spaltbar nach den

Flächen des Würfels, sehr zähe und geschmeidig, und in geschmiedeten oder gewalzten Massen von sehniger und hakiger Textur. Jene Eigenschaften und seine Festigkeit bedingen seine vielfache Anwendung, allein schon kleine Mengen Schwefel machen es rothbrüchig, etwas grössere von Phosphor kaltbrüchig. Es ist in der Weissglühhitze (Schweisshitze) weich, lässt sich schweissen (getrennte Massen vereinigen sich unter dem Hammer), aber nicht schmelzen. Sein V. G. ist 7,8, in feinstem Draht noch etwas grösser (graues Roheisen = 7,0, weisses = 7 6 im Durchschnitt).

Stahl. Wenn das Eisen mehr Kohlenstoff enthält als das Stabeisen (mehr als $\frac{2}{3}$ pCt.) und weniger als das Roheisen (weniger als etwa 2 pCt.), so hat es die Eigenschaft, durch Glühen und schnelles Abkühlen sich härten zu lassen und heisst dann Stahl. Der Stahl ist hellgrau, sehr feinkörnig, lässt sich schmieden und schweissen, und übertrifft an Festigkeit alle anderen Eisenarten. Er läuft, nachdem er gehärtet worden, beim Erhitzen mit Farben an (das Anlassen des Stahls), und man bedient sich dieses Mittels, um die Sprödigkeit des gehärteten zu vermindern. Seiner Natur nach lässt er sich auf zweierlei Art darstellen: 1. indem man dem Roheisen (welches weisses sein muss) einen Theil Kohlenstoff entzieht, was in Heerden (Rohstahlfeuer) oder in Puddelöfen (für Puddelstahl) oder in retortenartigen Gefässen geschieht, in welchen das flüssige Roheisen von Luft durchströmt wird (Bessemermethode); oder 2. indem man Stabeisen in grobem Kohlenpulver glüht (Cementstahl), wobei es aus den glühenden kohlenstoffhaltigen Gasen Kohlenstoff aufnimmt. Auch durch Zusammenschmelzen von Roh- und Stabeisen entsteht Stahl. Der Stahl schmilzt leichter als Stabeisen; man schmilzt ihn (Gussstahl), um eine in allen Theilen homogene Masse zu erhalten.

Reines Eisen erhält man durch Erhitzen von Eisenoxyd in Wasserstoff; es bildet ein schwarzes oder graues, zuweilen pyrophorisches Pulver.

Das Eisen rostet an der Luft, d. h. es verwandelt sich durch die Einwirkung von Sauerstoff, Wasser und Kohlensäure in kohlensaures Eisenoxydul, welches aber seinerseits in

Eisenhydroxyd übergeht.*) In der Weissglühhitze verbrennt es zu Oxydoxydul (Hammerschlag). Glühendes Eisen zersetzt das Wasser. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure als Chlorür, in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure als monatomes Sulfat oder Nitrat (Eisenoxydulsalze) mit grünlicher Farbe, in Königswasser als Chlorid, in concentrirter Salpetersäure als diatomes Nitrat (Eisenoxydsalz) mit rother oder gelber Farbe auf.

Das Eisenatom (Fe = 56) ist zweiwerthig, d. h. es verbindet sich mit 2 At. eines einwerthigen Elements, z. B. Cl^2 zu $FeCl^2$ = Eisenchlorür, oder mit 1 At. eines zweiwerthigen, z. B. mit O zu FeO = Eisenoxydul, oder mit S zu FeS = Eisensulfuret. Allein es giebt auch Eisenverbindungen, in deren Mol. stets 2 At. Eisen (Fe^2 = Fe = 112) eingehen, und diese Gruppe von 2 Eisenatomen ist sechswerthig, d. h. sie verbindet sich z. B. mit 6 At. Chlor zu $FeCl^6$ = Eisenchlorid, oder mit 3 At. Sauerstoff zu FeO^3 = Eisenoxyd.

Schon beim Chrom, welches sich ebenso verhält, wurde des Eisens in dieser Hinsicht gedacht. Wir können diejenigen Eisenverbindungen, welche im Mol. ein Atom Eisen enthalten, monatome, diejenigen, welche das sechswerthige Doppelatom Fe = 112 enthalten, diatome Verbindungen nennen.

Chloreisen.

Eisenchlorür, $FeCl^2$, durch Glühen von Eisen in Chlorwasserstoffgas, ist weiss, schmelzbar und flüchtig. Löst man Eisen in Chlorwasserstoffsäure auf, so krystallisirt $FeCl^2 + 4$ aq mit grüner Farbe.

Eisenchlorid, $FeCl^6$, entsteht beim Erhitzen von Eisen in Chlor als flüchtige braune metallglänzende Blättchen. Es zerfliesst an der Luft. Sein V. G. in Gasform ist = 162,5 (11,23 gegen Luft); also

1 Doppelat. Eisen = Fe = 112
6 At. Chlor = Cl^6 = 213
= 1 Mol. Eisenchlorid = 325 = 2 Vol. Dampf.

Eisenchloriddämpfe entwickeln sich aus glühenden Laven

*) Letzteres (der Eisenrost) absorbirt aus der Luft etwas Ammoniak.

(Vesuv) oft in grosser Menge, und bilden durch Zersetzung mit dem Wasserdampf der Luft Chlorwasserstoffsäure und Eisenoxyd, welches dabei krystallisirt (Eisenglanz) und die Oberfläche und die Höhlungen der Lava bedeckt. Auch künstlich kann man diese Bildung des Eisenglanzes nachahmen. Aus der Lösung in Wasser erhält man, gleichwie aus der gelbrothen Auflösung von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure, rothe Krystalle = $FeCl^6 + 12$ aq.

Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

Eisenoxydul, FeO. Beim Glühen von Eisenoxyd in Kohlenoxyd entsteht zuerst Eisen, dann Kohleneisen (S. 187) wendet man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure an, so entsteht schwarzes Eisenoxydul. Eisenoxyd wird durch Wasserstoff in der Hitze zu Metall; in einem Gemenge gleicher Vol. Wasserstoff und Wasserdampf reducirt es sich jedoch zu Oxydul.

Eisenoxydulsalze geben mit Alkalien einen weissen Niederschlag, Eisenhydroxydul, H^2FeO^2, die Basis der monatomen oder Oxydulsalze. Dieser Körper zieht an der Luft schnell Sauerstoff an und verwandelt sich in braunes Eisenhydroxyd.

Eisenoxydoxydul, $Fe^3O^4 = \left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\} O^4$, ist das natürliche Magneteisenerz, welches in regulären Formen krystallisirt, schwarz von Farbe ist, ein V. G. = 5,1 hat, und stets beim Verbrennen des Eisens und bei seiner Oxydation in der Glühhitze durch Wasserdämpfe entsteht. Es lässt sich auch durch Glühen von Eisenchlorür mit kohlensaurem Natron und Ausziehen des entstandenen Chlornatriums mit Wasser erhalten.

Fällt man die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Ammoniak, so entsteht ein schwarzer, auch unter Wasser magnetischer Niederschlag, wie es scheint = $3Fe^3O^4 + 2$ aq.

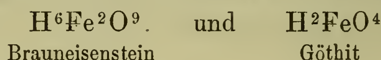
Der Hammerschlag ist = $Fe^8O^9 = \left.\begin{matrix}Fe^6\\Fe\end{matrix}\right\} O^9$.

Eisenoxyd, FeO^3, die wichtigste Oxydationsstufe des Eisens, kommt als Eisenglanz in Formen des sechsgliedrigen Systems krystallisirt vor, welche denen des Chromoxyds und der

Thonerde (Korund) gleich sind. Es bildet sich durch Glühen von Oxydoxydul oder von oxalsaurem Eisenoxydul an der Luft, oder von Eisenvitriol mit Kochsalz und Ausziehen mit Wasser. Im Grossen stellt man ein unreines Eisenoxyd durch Eindampfen der Mutterlaugen von Eisenvitriol und Glühen des aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd bestehenden Rückstandes unter dem Namen Englischroth oder Caput mortuum, Colcothar dar. Das krystallisirte ist schwarz, giebt aber ein braunrothes Pulver, das amorphe ist braun oder roth; das V. G. des ersteren ist = 5,25. Es löst sich in Säuren schwer und mit gelbrother Farbe auf.

Alkalien schlagen aus solchen Auflösungen, gleichwie aus denen der Eisenoxydsalze überhaupt, Eisenhydroxyd, H^6FeO^6, d. h. die Basis der diatomen oder Eisenoxydsalze als braunen gelatinösen Körper nieder.

In der Natur kommen zwei ähnliche Verbindungen vor,



$H^6Fe^2O^9$ (Brauneisenstein) und H^2FeO^4 (Göthit)

der erstere = $\left.\begin{matrix} H^6FeO^6 \\ FeO^3 \end{matrix}\right\}$, letzterer = $\left.\begin{matrix} H^6FeO^6 \\ 2FeO^3 \end{matrix}\right\}$.

Beide, besonders der erstere, sind wichtige Eisenerze. Geglüht, hinterlassen alle reines Eisenoxyd.

Eisensäure. Vertheilt man Eisenhydroxyd in Kalilauge und leitet Chlor hindurch, oder glüht man Eisenfeile mit Salpeter und laugt mit Wasser aus, so erhält man eine rothe Auflösung von eisensaurem Kali, dessen Säure sich nicht isoliren lässt, weil sie beim Freiwerden in Hydroxyd und Sauerstoff zerfällt. Aus der Menge beider hat sich ergeben, dass sie einem Anhydrid FeO^3 entsprechen würde.

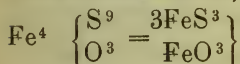
Schwefeleisen.

Beide Elemente vereinigen sich leicht, wenn man z. B. auf glühendes Eisen Schwefel wirft. Die hierbei freiwerdende Wärme bringt die Verbindung zum Schmelzen. Auch durch starkes Glühen von Eisenoxyd mit überschüssigem Schwefel entsteht Schwefeleisen. Dies ist das Eisensulfuret, FeS, eine krystallinische broncefarbige Masse, deren V. G. = 4,8 ist; es unterscheidet sich von den übrigen Schwefelungsstufen

dadurch, dass es in Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist, wobei sich Eisenchlorür bildet und reines Schwefelwasserstoffgas frei wird. Das Eisensulfuret findet sich nur in isomorpher Mischung mit anderen Sulfureten, kommt aber in manchem Meteoreisen auch für sich vor. Es ist in der Glühhitze und in Wasserstoff beständig.

Magnetkies heisst ein braunes, sechsgliedrig krystallisirtes Schwefeleisen, V. G = 4,6, welches = Fe^8S^9 ist, in Wasserstoff $\frac{1}{9}$ seines Schwefels verliert, auch beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure denselben hinterlässt. Er ist als $\left.\begin{matrix} Fe^6 \\ Fe \end{matrix}\right\} S^9$ zu betrachten. Dieselbe Verbindung entsteht bei mässigem Glühen von Bisulfuret (Schwefelkies).

Eisensesquisulfuret, FeS^3, entsteht bei gelindem Erhitzen von feinzertheiltem Eisen oder von Sulfuret mit Schwefel. Es ist ein gelbgraues Pulver. Erhitzt man Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff, ohne zu glühen, so entsteht ein Oxysulfuret,



$$Fe^4 \begin{Bmatrix} S^9 \\ O^3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 3FeS^3 \\ FeO^3 \end{Bmatrix}$$

Eisenbisulfuret, FeS^2. Es giebt zwei sehr häufige Mineralien, welche diese Verbindung sind: der gelbe regulär krystallisirte Schwefelkies, V. G. = 5,1 und der gelbgraue zweigliedrige Markasit (Speerkies), V. G. = 4,9. Das Bisulfuret ist also dimorph. In Wasserstoff verwandeln sich beide in Sulfuret, durch Glühen in Fe^8S^9. Beide sind in Chlorwasserstoffsäure kaum auflöslich. Sie kommen feinzertheilt in vielen Gesteinen, in Thonen, Stein- und Braunkohlen vor, oxydiren sich oft sehr leicht an der Luft, und dienen daher zur Darstellung von Eisenvitriol.

Stickstoffeisen.

Erhitzt man feinzertheiltes Eisen oder Eisenchlorür in Ammoniak, so entsteht silberweisses sprödes Stickstoffeisen, Fe^2N, welches in höherer Temperatur, selbst im Ammoniak, in seine Bestandtheile zerfällt. In Schwefelsäure aufgelöst, bildet es schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Ammoniak.

Phosphoreisen.

Beide Elemente verbinden sich direkt, allein es giebt mehrere Phosphorete, die fast sämmtlich grau, hart, spröde, schmelzbar und in Säuren schwer löslich sind. Phosphoreisen ist in fast jedem Roheisen enthalten.

Kohlenstoffeisen.

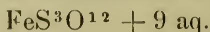
Feste Verbindungen kennt man nicht; die Menge des Kohlenstoffs im Roheisen u. s. w. ist ebenso veränderlich wie die des Siliciums etc., so dass Roheisen und Stahl als isomorphe Mischungen von Eisen mit jenen beiden anzusehen sind.

Eisensalze.

Die monatomen Eisensalze (Oxydulsalze) gehören der dihydrischen Basis H^2FeO^2 an, die diatomen (Oxydsalze) der hexahydrischen Basis H^6FeO^6. Die Bildung und Constitution dieser letzteren ist die der Thonerdesalze (s. diese).

Schwefelsaures Eisenoxydul, $FeSO^4$, wird durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, im Grossen durch Auslaugen verwitterten Schwefelkieses dargestellt, krystallisirt mit 7 aq in blaugrünen zwei- und eingliedrigen Formen und heisst Eisenvitriol (grüner Vitriol). Ist in Wasser leicht löslich, verliert in der Wärme das Krystallwasser und wird weiss. In fester Form gleichwie in Lösung geht er an der Luft in gelbes basisches Eisenoxydsulfat über. Er giebt, wie alle Eisensalze, mit Gerbsäure und Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag, das Pigment der Tinte. Ausserdem dient er in der Färberei. Der käufliche enthält oft die Sulfate von Kupfer oder Zink in isomorpher Beimischung, weil der Schwefelkies mit Kupferkies und Zinkblende gemengt war.

Schwefelsaures Eisenoxyd. Das normale Sulfat findet sich als Coquimbit in sechsgliedrigen Krystallen von weisser Farbe, löst sich leicht in Wasser auf und ist

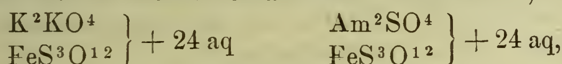


$$FeS^3O^{12} + 9 \text{ aq}.$$

Die farblose oder gelbliche Auflösung reagirt stark sauer,

wird beim Erhitzen dunkelroth und setzt beim Kochen einen hellbraunen Niederschlag von basischem Sulfat ab. Man kennt mehrere solcher basischen Salze. Die meisten sind braun oder gelb, in Wasser unlöslich. Das Zweidrittelsulfat entsteht durch die Oxydation von $FeSO^4$.

Durch Vermischen des normalen Sulfats mit den Sulfaten von Kali oder Ammoniak erhält man Eisenalaun,



$$\left.\begin{matrix} K^2KO^4 \\ FeS^3O^{12} \end{matrix}\right\} + 24\,aq \qquad \left.\begin{matrix} Am^2SO^4 \\ FeS^3O^{12} \end{matrix}\right\} + 24\,aq,$$

welcher in farblosen gelblichen oder violetten regulären Oktaedern krystallisirt, und mit Chromalaun (S. 147) und Thonerdealaun isomorph ist.

Kohlensaures Eisenoxydul, $FeCO^3$, ist der Spatheisenstein, welchem jedoch stets die Manganverbindung $MnCO^3$ isomorph beigemischt ist. Er krystallisirt in gelblichen Rhomboedern, isomorph mit dem Kalkspath $CaCO^3$, und lässt sich auch künstlich darstellen. Der weisse amorphe Niederschlag aber, welchen kohlensaures Alkali in Eisenoxydulsalzen hervorbringt, verwandelt sich an der Luft schnell in braunes Hydroxyd.

Mangan.

$Mn = 55.$

Kommt fast nur in oxydirter Form vor als Braunit, Manganit, Hausmannit und Pyrolusit.

Das Metall erhält man durch heftiges Glühen des Oxydoxyduls mit einer unzureichenden Menge reiner Kohle in einem Kalktiegel. Röthlichgrau, sehr hart und spröde, V. G. = 8,0, höchst strengflüssig. Es oxydirt sich an der Luft und zersetzt das Wasser, wobei es in schwarzes Oxyd übergeht.

Oxyde, Basen und Säuren des Mangans.

Das Mangan hat fünf Oxydationsstufen, in welchen sich der Sauerstoff = 2 : 3 : 4 : 6 : 7 verhält. Die beiden niedrigsten, das Oxydul und das Oxyd, sind Anhydride von Basen; das dritte, Mangansuperoxyd (Dioxyd), noch mehr aber die beiden

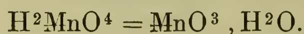
höchsten, Mangansäure und Uebermangansäure, sind Anhydride von Säuren.

Von der Werthigkeit des Mangans gilt das beim Eisen Gesagte. Eigentlich vierwerthig, erscheint es im Chlorür und den monatomen Verbindungen (Manganoxydul-Verbindungen) zweiwerthig; in den diatomen (Manganoxyd-Verbindungen), in welchen die Atomgruppe $Mn^2 = \bar{M}n$ enthalten ist, sechswerthig. Im Superoxyd (Dioxyd), MnO^2, und dem entsprechenden Disulfuret, MnS^2, tritt es vierwerthig auf.

Manganoxydul, MnO, stellt man durch Glühen eines der höheren Oxyde in Wasserstoff dar. Grünes Pulver, vom V. G. = 5,1, welches sich an der Luft erhält, wenn es in möglichst hoher Temperatur dargestellt war; im anderen Fall ist es blasser, und verwandelt sich an der Luft (öfters plötzlich unter Verglimmen) in braunes Oxyd.

Das Hydroxydul, die Basis der monatomen oder Manganoxydulsalze, H^2MnO^2, findet sich als seltenes Mineral (Pyrochroit) in krystallinisch blättrigen Massen Durch Fällung von Manganoxydulsalzen mittelst Alkalien erhält man es amorph als weissen Niederschlag, der jedoch an der Luft sehr schnell braun wird, indem er sich in das Hydroxyd $H^2\bar{M}nO^4$ verwandelt.

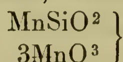
Manganoxyd, $Mn^2O^3 = \bar{M}nO^3$, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen des natürlichen oder künstlichen Hydroxyds.



$$H^2\bar{M}nO^4 = \bar{M}nO^3, H^2O.$$

Schwarzes Pulver, V. G. = 4,32; giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine braune Auflösung von Manganchlorid, $\bar{M}nCl^6$, welche jedoch stets Chlor entwickelt, und in der Wärme zuletzt zu Chlorür, $MnCl^2$, wird.

Unter den Manganerzen ist der Braunit, der härteste, in Quadratoktaedern krystallisirt,



$$\left.\begin{array}{r} MnSiO^2 \\ 3\bar{M}nO^3 \end{array}\right\}$$

Manganbisilikat und Manganoxyd.

Ein anderes, zweigliedrig krystallisirtes Manganerz, der Manganit (V. G. = 4,33), ist das Hydroxyd $H^2\bar{M}nO^4$.

Erst jenseits 200° zersetzt es sich in das Anhydrid und 1 Mol. Wasser. Künstlich erhält man dieselbe Verbindung durch Behandlung von schwefelsaurem Manganoxyd mit Wasser.

$$MnS^3O^{12} : 4H^2O = H^2MnO^4 , 3H^2SO^4$$

Schwefelsaures Manganoxyd — Schwefelsäure

Das Salz zersetzt sich also unter Abscheidung der Basis.

Manganoxydoxydul, $Mn^3O^4 = MnMnO^4$, ist das einzige Oxyd des Mangans, welches in der Glühhitze unveränderlich ist. Es entsteht ebensowohl durch Glühen der höheren Oxyde,

$$3Mn^2O^3 = 2Mn^3O^4 , O$$

Manganoxyd

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 , O^2 \text{ (s. Sauerstoff)}$$

Mangandioxyd

welche Sauerstoff verlieren, als auch durch Glühen des Oxyduls (auch des kohlensauren, salpetersauren, oxalsauren Manganoxyduls) bei Luftzutritt,

$$3MnO + O = Mn^3O^4$$

Manganoxydul

Braunes oder braunrothes Pulver, V. G. = 4,72. Auch diese Verbindung findet sich in der Natur, viergliedrig krystallisirt, vom V. G. = 4,85, als Hausmannit, schwarz, jedoch ein braunes Pulver gebend.

Mangandioxyd (Mangansuperoxyd), MnO^2, bildet das wichtigste Manganerz, den Pyrolusit, in grauen oder schwarzen zweigliedrigen Krystallen oder strahligen Massen, welche ein schwarzes Pulver geben, und deren V. G. = 5,0 ist.

Versetzt man eine Manganoxydulauflösung mit Chlor oder unterchlorigsauren Salzen, so entsteht ein schwarzer Niederschlag $H^2Mn^2O^5$, und dieselbe Verbindung scheidet sich ab, wenn das Oxydoxydul mit Salpetersäure digerirt wird.

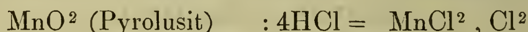
Ein anderes ähnliches Hydroxyd, H^2MnO^3 entsteht bei der Zersetzung von Mangan- und Uebermangansäure. In diesen Verbindungen ist das Mangan vierwerthig.

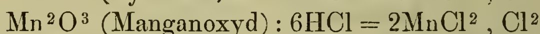
Das Mangandioxyd giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Sauerstoff und schwefelsaures Manganoxydul.

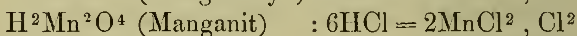
Die bergmännisch gewonnenen Manganerze kommen als Braunstein in den Handel, der zur Chlorbereitung (für den Chlorkalk), bei der Darstellung und zum Färben des Glases

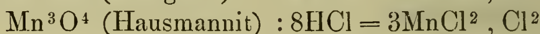
u. s. w. gebraucht wird. Der Werth des Braunsteins ist derjenigen Menge Sauerstoff proportional, die er mehr enthält als das Manganoxydul, oder, was dasselbe sagen will, der Chlormenge, die er mit Chlorwasserstoffsäure liefert. Der beste Braunstein ist also Pyrolusit, weil dieser als Mangandioxyd das Maximum von Sauerstoff oder Chlor giebt.

Nun erhält man 1 Mol. Chlor aus 1 Mol. der einzelnen Manganerze mittelst folgender Mengen Chlorwasserstoffsäure:

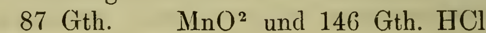

MnO^2 (Pyrolusit) : $4HCl = MnCl^2, Cl^2$

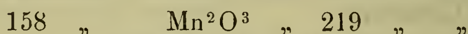

Mn^2O^3 (Manganoxyd) : $6HCl = 2MnCl^2, Cl^2$

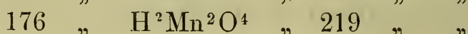

$H^2Mn^2O^4$ (Manganit) : $6HCl = 2MnCl^2, Cl^2$

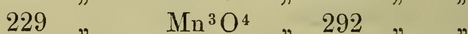

Mn^3O^4 (Hausmannit) : $8HCl = 3MnCl^2, Cl^2$

d. h. zur Gewinnung von $2Cl = 71$ Gth. sind erforderlich


87 Gth. MnO^2 und 146 Gth. HCl


158 „ Mn^2O^3 „ 219 „ „

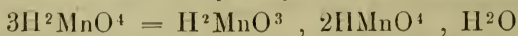

176 „ $H^2Mn^2O^4$ „ 219 „ „


229 „ Mn^3O^4 „ 292 „ „

woraus sich das Werthverhältniss der einzelnen in jeder anderen Form leicht berechnen lässt.

Die Prüfung des käuflichen Braunsteins geschieht massanalytisch, indem eine gewogene Menge mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und das Chlor in Jodkaliumauflösung geleitet wird. Das freigewordene Jodaequivalent bestimmt man durch eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron.

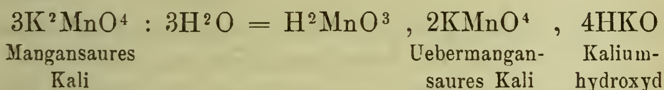
Mangansäuren. Glüht man Mangandioxyd mit Salpeter oder mit Kaliumhydroxyd bei Luftzutritt, so erhält man eine grünschwarze Masse, welche in Wasser eine tiefgrüne Auflösung von mangansaurem Kali, K^2MnO^4, und beim Abdampfen dieses Salz in dunkelgrünen Krstallen liefert, welche mit denen des schwefelsauren Kalis K^2SO^4 isomorph sind. Mittelst salpetersauren Baryts erhält man grünen mangansauren Baryt, $BaMnO^4$; aber weder die Mangansäure H^2MnO^4, noch ihr Anhydrid, MnO^3, lassen sich darstellen, weil die genannten und ebenso alle übrigen mangansauren Salze bei Behandlung mit stärkeren Säuren sich so zersetzen, dass Uebermangansäure und das vorher erwähnte Hydroxyd H^2MnO^3 erhalten werden.


$3H^2MnO^4 = H^2MnO^3, 2HMnO^4, H^2O$

Mangansäure — Uebermangansäure

In Folge dieser Zersetzung wird die grüne Flüssigkeit intensiv roth, und das Hydroxyd setzt sich in braunen Flocken ab.

Dieselbe Zersetzung aber erfährt die grüne Auflösung des mangansauren Kalis schon beim Verdünnen mit Wasser; sie wird roth.

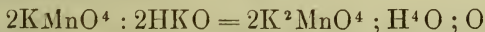


$$3K^2MnO^4 : 3H^2O = H^2MnO^3 , 2KMnO^4 , 4HKO$$

Mangansaures Kali — Uebermangansaures Kali — Kaliumhydroxyd

Wegen dieses Farbenwechsels nannte man das grünschwarze mangansaure Kali früher mineralisches Chamäleon.

Uebermangansaures Kali, $KMnO^4$, stellt man direkt durch schwaches Glühen von Mangandioxyd mit Kaliumhydroxyd und chlorsaurem Kali dar. Die rothe Masse giebt eine höchst intensive violettrothe Auflösung, aus welcher das Salz beim Abdampfen in fast schwarzen Krystallen von violettem Schimmer anschiesst. Ihre Form ist die des überchlorsauren und überjodsauren Kalis, $KClO^4$ und KJO^4; sie bedürfen 16 Th. Wasser zur Lösung, während fast alle übrigen Salze der Säure löslicher sind. Mit brennbaren Körpern detoniren sie beim Erhitzen oder Reiben. Die rothe Lösung des übermangansauren Kalis wird durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd wieder grün, d. h. es entsteht mangansaures Kali.



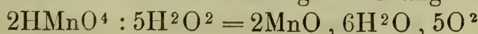
$$2KMnO^4 : 2HKO = 2K^2MnO^4 ; H^2O ; O$$

Aus übermangansaurem Baryt, $BaMn^2O^8$, stellt man durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die rothe Auflösung der freien Uebermangansäure, $HMnO^4$, dar, die indess beim Erwärmen in das Hydroxyd H^2MnO^3 und Sauerstoff zerfällt.



$$2HMnO^4 : H^2O = 2H^2MnO^3 , O^3$$

Die Uebermangansäure ist eine monohydrische Säure. Sie selbst und ihre Salze oxydiren sehr viele unorganische und organische Verbindungen, z. B. die niederen Metalloxyde und die entsprechenden Salze, wie Eisenoxydulsalze, Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff. Mit Chlorwasserstoffsäure geben sie Chlor. Mit Wasserstoffsuperoxyd reduciren sie sich gegenseitig unter Entwicklung von inactivem Sauerstoff und Bildung von Manganoxydul.



$$2HMnO^4 : 5H^2O^2 = 2MnO , 6H^2O , 5O^2$$

Trägt man in Schwefelsäure, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist, übermangansaures Kali, so sondert sich zu unterst eine schwere dunkelrothe Flüssigkeit ab, das Anhydrid der Uebermangansäure.



$$2HMnO^4 - H^2O == Mn^2O^7$$

Anhydrid

welches sich schon über 0°, bei 65° aber mit Explosion zersetzt, und dies auch mit brennbaren Körpern thut.

Das übermangansaure Kali dient in der analytischen Chemie sowie für medicinische Zwecke.

Schwefelmangan.

Ein seltenes Mineral, Manganblende, ist Mangansulfuret, MnS, welches auch durch Glühen von Mangandioxyd mit überschüssigem Schwefel als grünes Pulver erhalten wird (S. 74).

Schlägt man eine Manganoxydullösung mit einem Schwefelalkali nieder, so entsteht ein röthlicher Niederschlag von amorphem Sulfuret. — Auch das Bisulfuret, MnS^2, findet sich als Hauerit in schwarzen regulären Oktaedern.

Mangansalze.

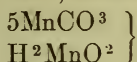
Die monatomen oder Manganoxydulsalze haben eine blassrothe Farbe, auch ihre concentrirten Lösungen zeigen dieselbe.

Manganchlorür, $MnCl^2$, durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Chlorwasserstoffsäure, oder durch Erhitzen von Mangandioxyd mit letzterer dargestellt, krystallisirt mit 4 aq, und zerfliesst mit feuchter Luft.

Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO^4$, erhält man durch Erhitzen des Dioxyds mit Schwefelsäure, oder durch Glühen desselben mit Eisenvitriol und Ausziehen mit Wasser, wobei Eisenoxyd zurückbleibt. Es krystallisirt mit 7 aq in der Form des Eisenvitriols, mit 5 aq in der des Kupfervitriols, und verträgt mässige Glühhitze ohne Zersetzung.

Kohlensaures Manganoxydul. Das normale Salz, $MnCO^3$, findet sich als Manganspath, selten jedoch rein, meist in isomorpher Mischung mit den Carbonaten von Kalk, Magnesia und Eisen. Der weisse Niederschlag, welchen kohlensaure

Alkalien in Manganoxydulsalzen geben, ist ein basisches Salz, und meistens = $H^2Mn^6C^5O^{17}$, d. h.



$$\left.\begin{matrix} 5MnCO^3 \\ H^2MnO^2 \end{matrix}\right\}$$

Von den diatomen Mangansalzen (sogenannten Manganoxydsalzen) sind sehr wenige bekannt, weil sie entweder schon vom Wasser zersetzt werden, oder in der Wärme sich zu monatomen (Oxydul-) Salzen reduciren.

Manganchlorid, $MnCl^6$, ist in der braunen Auflösung von Manganoxyd MnO^3 oder dem entsprechenden Hydroxyd H^2MnO^4 in kalter Chlorwasserstoffsäure enthalten. Seine Auflösung zerfällt beim Verdünnen unter Abscheidung des letztgenannten, beim Stehen oder Erwärmen aber in freies Chlor und Chlorür,



$$MnCl^6 = 2MnCl^2, Cl^2$$

Erhitzt man das dem Dioxyd entsprechende Hydroxyd $H^2Mn^2O^5$ (S. 197) mit Schwefelsäure bis 140°, so verwandelt es sich unter Entwickelung von Sauerstoff in festes dunkelgrünes schwefelsaures Manganoxyd, MnS^3O^{12}, welches mit Wasser freie Schwefelsäure und Manganhydroxyd H^2MnO^4 bildet (S. 197).

Phosphorsaures Manganoxyd, durch Schmelzen von Manganoxyd mit Phosphorsäure, giebt in Wasser eine haltbare rothe Auflösung.

Kobalt.

Co = 59 (60?).

Findet sich in Verbindung mit Arsen im Speiskobalt, mit Schwefel und Arsen im Glanzkobalt und in einigen anderen Erzen. Alle Kobalterze enthalten Nickel, gleichwie alle Nickelerze Kobalt enthalten.

Glüht man oxalsaures Kobalt in Kalktiegel mittelst des Sauerstoffgebläses, so erhält man graues geschmolzenes, hartes aber dehnbares metallisches Kobalt, dessen Festigkeit grösser als die der übrigen Metalle zu sein scheint. Es lässt sich gut poliren, hat ein V. G. = 8,5 (das aus Kobaltoxyden durch Wasserstoff reducirte graue pulverige Metall wiegt bis 9,5)

und nimmt Magnetismus an. Es schmilzt erst in sehr starker Hitze. In Säuren löst es sich mit rother Farbe auf, was ein Hauptkennzeichen für seine Salze ist.

Chlorkobalt, $CoCl^2$, entsteht durch Verbrennen des Metalls in Chlor, oder durch Glühen in Chlorwasserstoffgas. Blaues krystallisirbares Salz, welches sich in Wasser mit rother Farbe auflöst, weil sich $CoCl^2 + 6$ aq bildet, welches in rothen Krystallen anschiesst. Seine rothe Auflösung wird durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder blau, weil sich das wasserfreie Salz dadurch wieder bildet.

Schwefelsaures Kobalt, $CoSO^4$, krystallisirt mit 7 aq in braunrothen zwei- und eingliedrigen Krystallen von der Form des Eisenvitriols.

Erhitzt man die Auflösung eines Kobaltsalzes mit überschüssigem Kaliumhydroxyd, so entsteht ein blassrother Niederschlag von Kobalthydroxyd, H^2CoO^2, der Basis der Kobaltsalze.

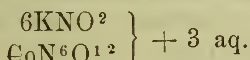
Durch Erhitzen bei Luftabschluss zerfällt diese Basis in Wasser und Kobaltoxyd, CoO, ein graues Pulver, welches durch Wasserstoff oder Kohle in der Hitze zu Metall reducirt wird.

Wird Kobalt oder Kobaltoxyd (oder das Hydroxyd, kohlensaures oder oxalsaures Kobalt) bei Luftzutritt geglüht, so entsteht schwarzes $Co^3O^4 = \left.\begin{matrix}Co\\ \mathrm{C\!o}\end{matrix}\right\} O^4$, Kobaltoxydoxydul genannt; durch Erhitzen des Chlorids mit Salmiak erhält man es in grauen sehr harten, in Säuren kaum auflöslichen Oktaedern. Diese Verbindung, deren V. G. = 6,0 ist, ist dem Magneteisen und dem Manganoxydoxydul analog, und löst sich, gleich dem letzteren, in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwickelung zu $CoCl^2$ auf.

Beim Vermischen einer Kobaltauflösung mit unterchlorigsaurem Salz (oder durch Einleiten von Chlor) und Kaliumhydroxyd bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Dikobalthydroxyd, $H^6\mathrm{C\!o}O^6$, aus welchem bei 100° 1 Mol. Wasser austritt. Jener ist die Basis der diatomen Kobalt- (oder Sesquioxyd-) Salze, in welchem $Co^2 = \mathrm{C\!o}$ ebenso sechswerthig ist, wie Fe oder Mn.

Bei stärkerem Erhitzen können noch 2 Mol. Wasser aus-

treten, so dass das entsprechende Anhydrid, *Kobaltsesquioxyd*, CoO^3, zurückbleiben würde. Allein hierbei wird dies selbst unter Sauerstoffentwicklung zu Co^3O^4 reducirt. Man stellt das Sesquioxyd durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobalt dar. Es löst sich gleich wie das entsprechende Hydroxyd in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung, in Schwefel- und Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung zu monatomen Kobaltsalzen auf. Dennoch giebt es einige diatome Kobaltsalze, z B. das essigsaure, dessen Lösung braun ist, besonders aber ein Doppelsalz, *salpetrigsaures Kobaltsesquioxyd-Kali*, (Kalium-Dikobaltnitrit), welches als gelber Niederschlag sich bildet, wenn eine Kobaltauflösung mit salpetrigsaurem Kali und etwas Schwefelsäure vermischt wird. Dieses Salz ist



$$\left.\begin{matrix} 6KNO^2 \\ CoN^6O^{12} \end{matrix}\right\} + 3\ aq.$$

Da es sehr schwerlöslich ist, und Nickel kein ähnliches bildet, so giebt es das beste Mittel der Scheidung beider Metalle ab.

Kobaltsäure. Bei längerem Schmelzen eines der erwähnten Kobaltoxyde mit Aetzkali oder Salpeter bildet sich eine schwarze krystallisirte Kaliverbindung, die man für ein kobaltsaures Kali hält, deren Zusammensetzung jedoch noch zweifelhaft ist.

Schwefelkobalt. Kobalt und Schwefel schmelzen in der Hitze zu graugelbem *Sulfuret*, CoS, zusammen; aus Kobaltauflösungen fällen Schwefelalkalien die Verbindung amorph mit schwarzer Farbe. Durch Glühen von Kobaltoxyd mit Schwefel und kohlensaurem Kali entsteht graues *Sesquisulfuret*, Co^2S^3; ist die Temperatur nicht so hoch, so bildet sich ein schwarzes pulveriges *Bisulfuret*, CoS^2.

Kobalterze und ihre Verarbeitung. Die Legirungen von Kobalt und Arsen sind sehr zahlreich, von Co^2As bis $CoAs^3$; hierher gehören die Mineralien, welche Speiskobalt genannt werden, regulär krystallisirt sind, und isomorphe Mischungen von Arsenkobalt, Arsennickel und Arseneisen in sehr wechselnden Verhältnissen bilden, den Formeln R^2As^3, RAs^2, RAs^3 entsprechend. Dagegen hat der Kobaltglanz (Glanzkobalt), ein röthlichweisses Mineral von der Form des Schwefelkieses, stets die Zusammensetzung CoAsS, wiewohl auch er nie

frei von Eisen und Nickel ist. Aus den reinsten Erzen bereitet man durch Rösten ein schwarzes Kobaltoxyd (im Wesentlichen Co^3O^4), welches zur Darstellung blauer Farben auf Porzellan, Steingut und anderen Thonwaaren, für blaue Gläser und Emaillen dient. Schon sehr geringe Mengen Kobaltoxyd färben Glasflüsse intensiv blau, so dass sie mittelst des Löthrohrs immer leicht zu finden sind. Früher mehr als jetzt, wo es durch das Ultramarin verdrängt ist, war ein blaues Kobaltglas, die Smalte, viel im Gebrauch, namentlich zum Bläuen von Zeugen, Papier u. s. w., weniger als Anstrichfarbe, da es bei künstlicher Beleuchtung schmutzig violett erscheint. Es wird auf besonderen Hütten (Blaufarbenwerken) aus gerösteten Kobalterzen mit Quarzpulver und Potasche geschmolzen; das blaue Glas wird fein gemahlen und geschlämmt. Auch mit Thonerde giebt Kobaltoxyd ein schönes Blau.

Das metallische Kobalt stellte Brandt 1733 dar, die Smalte ist jedoch weit länger bekannt.

Nickel.

Ni = 58 (59?)

Kommt in denselben Verbindungen wie Kobalt, und in der Regel kobalthaltig vor, und ist ein nie fehlender Bestandtheil des Meteoreisens.

Von der Darstellung und den Eigenschaften des Metalls gilt das beim Kobalt Gesagte. Das V. G. des geschmolzenen ist = 8,8, das des pulverigen, durch Wasserstoff aus dem Oxyd reducirten = 9,2. In Säuren löst es sich mit grüner Farbe auf, ein Kennzeichen für seine Salze.

Chlornickel, $NiCl^2$, ein direkt darstellbares, gelbes, flüchtiges Chlorid, in Wasser eine grüne Lösung bildend. Diese erhält man einfach aus Nickel oder Nickeloxyd und Chlorwasserstoffsäure; sie giebt beim Verdampfen grüne zwei- und eingliedrige Krystalle, $NiCl^2 + 6$ aq, von der Form des Kobaltsalzes.

Schwefelsaures Nickel, $NiSO^4$, krystallisirt bei 15—20° mit 7 aq in grünen zweigliedrigen Krystallen, isomorph mit dem

Bittersalz ($MgSO^4 + 7$ aq), bei 36—40° mit 6 aq in viergliedrigen, und bei 60—70° mit demselben Wassergehalt in zwei- und eingliedrigen Formen.*)

Kalilauge fällt aus den Nickelsalzen einen grünen Körper, Nickelhydroxyd, die Basis der Salze, H^2NiO^2, welches beim Erhitzen in Wasser und das Anhydrid, Nickeloxyd, NiO, zerfällt. Auch durch Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Nickel wird letzteres erhalten. Grüngraues Pulver, bei gewissen Kupferhüttenprozessen in regulären Oktaedern erscheinend, deren V. G. = 6,6 ist, und die in Säuren unauflöslich sind. Von Wasserstoff und von Kohlenoxyd wird es leicht reducirt.

Wird Nickeloxyd oder kohlensaures Nickel in Luft oder Sauerstoff gelinde geglüht, so bildet sich schwarzes Nickelsesquioxyd, Ni^2O^3 oder $\text{N̶i}O^3$, welches in starker Hitze zu Oxyd wird, und mit Chlorwasserstoffsäure Chlor und Chlornickel, $NiCl^2$, liefert.

Nickelhydroxyd wird durch Chlor oder unterchlorigsaure Salze in ein schwarzes Dihydroxyd, $H^6Ni^2O^6$ oder $H^6\text{N̶i}O^6$ verwandelt, welches dem Sesquioxyd entspricht, aber beim Erhitzen in Wasser, Sauerstoff und Nickeloxyd zerfällt. Obwohl das Nickel in diese Verbindungen gleich wie das Kobalt in die entsprechenden als sechswerthiges Doppelatom eingeht, so kennt man doch bis jetzt kein diatomes Nickelsalz.

Schwefelnickel. Nickelsulfuret, NiS, kommt in feinen, gelben, sechsgliedrigen Krystallen als Haarkies vor und lässt sich auch in der Glühhitze aus seinen Bestandtheilen darstellen. Schwefelalkalien schlagen aus Nickelauflösungen schwarzes amorphes Schwefelnickel nieder. Glüht man schwefelsaures Nickel in Wasserstoff, so entsteht ein Halbsulfuret Ni^2S. Glüht man aber Nickeloxyd mit kohlensaurem Kali und Schwefel, so bildet sich ein Bisulfuret, NiS^2. Ausserdem findet sich als Kobaltnickelkies ein regulär krystallisirtes Erz, welches aus Ni^3S^4 und Co^3S^4 besteht.

Nickelerze und Legirungen. Aus Nickelerzen und nickelhaltigen Hüttenprodukten stellt man im Grossen entweder

---

*) Auch die entsprechenden Salze von Kobalt und Zink existiren in derselben Form.

metallisches Nickel oder eine Legirung mit Kupfer dar und verwendet beide für das jetzt vielgebrauchte Neusilber, welches aus Kupfer, Nickel und Zink besteht. Die Nickelerze sind Arsennickel, nämlich Rothnickelkies, NiAs, und Weissnickelkies, $NiAs^2$, so wie ferner Nickelglanz, NiAsS und NiSbAs. Die Hüttenprodukte bestehen vorzugsweise aus der sogenannten Speise, einer Arsenlegirung von Nickel (Kobalt, Eisen, Kupfer, Blei, Wismuth), welche beim Verschmelzen von Blei-Kupfer-Silbererzen und bei der Smaltefabrikation sich bildet, und R^5As^2, R^2As, R^3As^2 etc. ist. Häufig wird sie durch Umschmelzen mit Zuschlägen concentrirt. Aus nickelhaltigen Kupfer- und Schwefelkiesen bringt man einen Rohstein aus, concentrirt denselben in ähnlicher Art und verbläst ihn in einem Gaarheerd zu Kupfernickel. In Schweden wird nickelhaltiger Magnetkies zu gleichem Zwecke verhüttet. Aus solchen Rohprodukten wird jetzt im Grossen auf nassem Wege Nickel gewonnen, und kommt in Form von Würfeln in den Handel, enthält aber in der Regel etwas Kobalt, Eisen, Kupfer, selbst Arsen.

Das Neusilber enthält die drei Metalle in verschiedenen Verhältnissen, je nach dem Zweck seiner Anwendung (für Löffel z. B. mischt man Kupfer, Zink und Nickel in dem Verhältniss von 6 : 3 : 1 oder 12 : 5 : 3). Die deutschen Reichsmünzen von zehn und von fünf Pfennigen bestehen aus 1 Th. Nickel und 3 Th. Kupfer.

Cronstedt wies 1751 das Nickel als besonderes Metall nach.

Aluminium.

Al = 27,3.

Kommt als Thonerde, Aluminiumoxyd, in ausserordentlicher Menge in den verschiedensten Mineralien vor.

Man erhält es durch Erhitzen von Chloraluminium mit Natrium unter einer Decke von Chlornatrium, oder aus Kryolith in ähnlicher Art. Fast silberweiss, stark glänzend und klingend, sehr geschmeidig (daher zu sehr dünnen Blättchen zu schlagen), V. G. = 2,7; oxydirt sich sehr langsam an der

Luft, schmilzt in der Glühhitze (ungefähr so leicht wie Silber), verbrennt in feinen Blättchen in einer Flamme mit Funkensprühen und intensivem Licht und löst sich schwer in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure, leicht in Chlorwasserstoffsäure und auch in Kalilauge auf.

Vom Aluminium kennt man keine monatome Verbindungen; das Mol. enthält immer 2 At. Aluminium, $Al^2 = Al$, und dieser Atomcomplex ist sechswerthig, gleich Fe und Mn. Man könnte ihn als ein Atom = 54,6 betrachten, wenn nicht die specif. Wärme dagegen spräche.

Chloraluminium, $AlCl^6$. Man glüht ein Gemenge von Thonerde und Kohle in Chlor. Das Chlorid sublimirt als weisse krystallinische Masse, die leicht schmelzbar und flüchtig ist. Sein V. G. in Dampfform ist = 133,8.

Es hat also die Zusammensetzung des ihm vielfach ähnlichen Eisenchlorids $FeCl^6$ (S. 190).

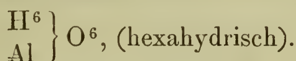
Mit Wasser zersetzt es sich unter Erhitzung; beim Abdampfen entweicht Chlorwasserstoffsäure, und Thonerde bleibt zurück.

Aehnliche Eigenschaften haben Brom- und Jodaluminium.

Fluoraluminium, $AlFl^6$, ist krystallisirbar und in starker Hitze flüchtig. Es kommt im Kryolith und Topas vor.

Oxyd und Hydroxyde des Aluminiums.

Versetzt man die Auflösung von Aluminium in einer Säure oder die Auflösung eines Thonerdesalzes mit einem Alkali, so schlägt sich ein weisser gelatinöser Körper nieder, Aluminiumhydroxyd, die Basis der Salze,



$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ Al \end{matrix}\right\} O^6, \text{ (hexahydrisch).}$$

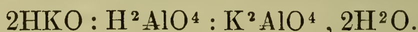
Nach dem Trocknen bildet es ein weisses Pulver. Es kommt als Hydrargillit krystallisirt vor und kann in dieser Form erhalten werden, wenn man seine Auflösung in Kalilauge stehen oder an der Luft Kohlensäure anziehen lässt. Beim Erhitzen über 200° fängt es an sich zu zersetzen, aber erst durch Glühen zerfällt es vollständig in Wasser und das Anhydrid, Thon-

erde, AlO^3. Ein anderes Hydroxyd ist der Diaspor, $\left.\begin{matrix} H^2 \\ Al \end{matrix}\right\} O^4$, welcher erst bei 450° anfängt, sich in Wasser und Thonerde zu spalten, und dieselbe Form wie der Manganit (S. 196) und der Göthit (S. 192) hat, welche gleiche Zusammensetzung haben.

Das Anhydrid, die Thonerde, AlO^3, kommt als Korund in sechsgliedrigen Krystallen von der Form des Eisenglanzes FeO^3 und des Chromoxyds CrO^3 vor. Ein sehr hartes Mineral, dessen rothe und blaue Abänderungen die Edelsteine Rubin und Saphir sind, und dessen feinkörnige Abänderungen als Smirgel zum Schleifen und Poliren dienen. Das V. G. der krystallisirten Thonerde ist 4,0. Die künstlich dargestellte amorphe ist ein weisses Pulver und schmilzt nur vor dem Knallgasgebläse; die krystallisirte Thonerde wird von Säuren nicht angegriffen, die amorphe sehr schwer.

Das Aluminiumhydroxyd ist aber auch eine Säure, denn es löst sich in den Hydroxyden von Kalium und Natrium leicht auf und bildet Aluminate von Kali oder Natron.

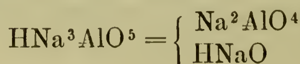
Diese Aluminate entsprechen dem Hydroxyd H^2AlO^4 und entstehen so:



$$2HKO : H^2AlO^4 : K^2AlO^4 , 2H^2O.$$

In der Natur kommt die Magnesiumverbindung $MgAlO^4$ als Spinell für sich oder gemischt mit $FeAlO^4$, $ZnAlO^4$ u. s. w. vor.

Die Natronverbindung, welche beim Zeugdruck als Beize gebraucht wird, stellt man im Grossen aus einem unreinen Hydrargillit (Beauxit genannt) durch Kochen mit Natronlauge oder Schmelzen mit Soda dar; sie bildet ein weisses in Wasser lösliches Pulver und ist ein basisches Aluminat,



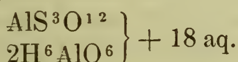
$$HNa^3AlO^5 = \left\{\begin{matrix} Na^2AlO^4 \\ HNaO \end{matrix}\right.$$

Aluminiumsalze
(Thonerdesalze).

Das Aluminiumhydroxyd, H^6AlO^6, bildet als hexahydrische Basis normale Salze, indem 1 Mol. auf 6 Mol. einer monohydrischen, auf 3 Mol einer dihydrischen oder auf 2 Mol. einer trihydrischen Säure wirkt.

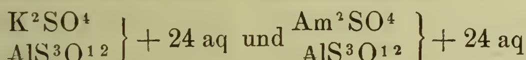
Schwefelsaure Thonerde. Normales Sulfat, AlS^3O^{12}, stellt man durch Erhitzen von Thon mit mässig starker Schwefelsäure dar. Die concentrirte Auflösung giebt bei 0° rhomboedrische Krystalle mit 27 Mol. Wasser, welche aber bald mit Beibehaltung ihrer Form $\frac{1}{3}$ des Wassers verlieren; das Hydrat mit 18 Mol. Wasser findet sich auch als Haarsalz, aus schwefelkieshaltigem Thon (Alaunerde) auswitternd. Es ist leicht löslich und schmeckt, wie alle Thonerdesalze, süss und herbe. Es kommt in weissen Stücken als Ersatz des Alauns in den Handel.

Es giebt mehrer basische Sulfate, z. B. das Drittelsulfat, als Mineral Aluminit,



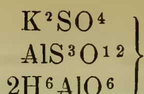
$$\left.\begin{array}{l} AlS^3O^{12} \\ 2H^6AlO^6 \end{array}\right\} + 18 \text{ aq.}$$

Alaun. Mit diesem Namen werden die fast allein gut krystallisirenden und technisch wichtigen Doppelsalze bezeichnet, das schwefelsaure Thonerde-Kali = Kalialaun und das schwefelsaure Thonerde-Ammoniak = Ammoniakalaun.



$$\left.\begin{array}{l} K^2SO^4 \\ AlS^3O^{12} \end{array}\right\} + 24 \text{ aq und } \left.\begin{array}{l} Am^2SO^4 \\ AlS^3O^{12} \end{array}\right\} + 24 \text{ aq}$$

Früher war allein der erste, jetzt ist mehr der letztere oder eine isomorphe Mischung beider im Gebrauch. Man gewinnt den Alaun auf verschiedene Art: a) aus Alaunschiefer und Alaunerde, d. h. Thon (kieselsaurer Thonerde) im Gemenge mit bituminösen Theilen, Steinkohle oder Braunkohle, in welchem Schwefelkies fein zertheilt enthalten ist. Entweder verwittern diese Substanzen von selbst an der Luft, oder man brennt sie; die Masse enthält dann Sulfate von Thonerde, Eisenoxydul, selbst etwas Kali; man laugt mit Wasser aus, dampft ein und fügt schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniak hinzu, wodurch der schwerlösliche Alaun in kleinen Krystallen sich abscheidet, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Aus den Mutterlaugen gewinnt man öfter noch Eisenvitriol. b) Schwach gebrannter Thon wird mit Schwefelsäure von V. G. 1,35 digerirt, und das Thonerdesulfat mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken versetzt und krystallisirt. c) Aus Alaunstein. Dies krystallisirte Mineral, aus Feldspath des Trachyts wahrscheinlich durch die Wirkung von Wasserdampf und Schwefelwasserstoff entstanden, ist



und zersetzt sich bei anfangendem Glühen in Alaun und freie Basis.

Er wird daher gebrannt und ausgelaugt. Dies geschieht z. B. zu Tolfa bei Civita vecchia im Römischen, daher das Produkt römischer Alaun heisst.

Der Alaun krystallisirt, gleich dem Eisen- und Chromalaun (S. 195 u. 147) mit 24 Mol. Wasser in Oktaedern und anderen regulären Formen, löst sich etwas schwer in Wasser, reagirt sauer, schmilzt in der Hitze in seinem Krystallwasser und bildet dann eine poröse weisse Masse (wasserfreier oder gebrannter Alaun). Enthält seine Auflösung basisches Sulfat, so ist sie neutral und der Alaun krystallisirt aus einer solchen in Würfeln (kubischer Alaun). Er hat mehrere wichtige Verwendungen, z. B. zur Darstellung essigsaurer Thonerde in der Färberei und beim Zeugdruck.

Kieselsaure Thonerde. Als Mineralien findet sich $AlSiO^5$ als Cyanit, Sillimanit, Andalusit etc. Allein die wichtigsten und verbreitetsten Mineralien, Feldspath, Glimmer, Turmalin, Granat u. s. w. enthalten ausser Silicium und Aluminium noch andere Elemente (Ca, Mg, Fe, Na, K). Aus ihrer allmäligen Zersetzung hat sich der Thon gebildet, ein wasserhaltiges Thonerdesilikat, dessen reinste Arten, der Porzellanthon (Kaolin) $= H^2AlSi^2O^8 + aq$ sind. Der Thon ist in geognostischer und technischer Beziehung (für Porzellan, Thonwaaren) ein sehr wichtiger Körper.

Ultramarin, eine schöne blaue Farbe, wird durch Glühen von reinem Thon mit Glaubersalz und Kohle oder mit Soda, Kohle und Schwefel als grüne Masse gewonnen; die durch Erhitzen an der Luft, mit oder ohne Schwefel, blau wird. Es ist ein Thonerde-Natronsilikat, $Na^2AlSi^2O^8$, chemisch verbunden mit einer Na, S und O enthaltenden Verbindung, wird jetzt im Grossen dargestellt, wurde aber früher aus dem Lasurstein (lapis lazuli), dessen reinste Masse es bildet, als kostbare Malerfarbe erhalten.

Das Aluminium wurde 1827 von Wöhler zuerst dargestellt. Jetzt wird es in grösseren Mengen fabricirt, hat aber weder für sich noch in Legirungen sonderliche Anwendung gefunden

Beryllium.

Be = 9,33.

Findet sich in einigen Mineralien, z. B. im Beryll (Smaragd), Phenakit, Euklas, Chrysoberyll u. s. w.

Es wird wie Aluminium dargestellt. Es ist entweder ein dunkelgraues Pulver oder bildet geschmolzene Kugeln; es ist dehnbar; sein V. G. ist 2,1; es schmilzt leichter als Silber. Nach anderen Angaben soll es sehr hart und spröde, strengflüssig sein und ein V. G. von 1,64 haben.

Chlorberyllium $BeCl^2$ gleicht dem Chloraluminium und ist schmelzbar und flüchtig.

Berylliumoxyd (Beryllerde) BeO. Aus den Salzen wird durch Alkalien das Hydroxyd H^2BeO^2 gefällt, welches beim Glühen das Oxyd hinterlässt.

Die löslichen Salze schmecken süss und zusammenziehend. Das durch Alkalien aus ihnen gefällte Hydroxyd ist in Kalilauge löslich.

Der Beryll ist ein Silikat von Beryllerde und Thonerde, $Be^3Al\ Si^6O^{18}$ Seine grüne Abänderung heisst Smaragd und ist ein werthvoller Edelstein.

Nach neueren, jedoch noch bestrittenen Versuchen über die specifische Wärme des Berylliums wäre das Atg. = $\frac{3}{2} \cdot 9{,}33 = 14$, so dass

das Chlorid	=	Be^3Cl^6
das Hydroxyd	=	$H^6Be^2O^6$
die Beryllerde	=	Be^2O^3
der Beryll	=	$BeAlSi^6O^{18}$

wären.

Vanquelin entdeckte 1798 die Beryllerde im Beryll, und Wöhler stellte zuerst das Metall dar.

Gruppe der Cermetalle.

Cer, Lanthan, Didym.

Diese Elemente kommen, fast immer zusammen, in gewissen seltenen Mineralien (Cerit u. s. w.) vor, und das Cer ist das herrschende.

Cer, Ce = 138, ist ein schmelzbares Metall, welches ein Sesquioxyd Ce^2O^3 und ein Dioxyd CeO^2 bildet. Das erstere ist blaugrau, oxydirt sich an der Luft aber sofort und verwandelt sich in gelblich-weisses Dioxyd. Beide Oxyde bilden Salze. Die Ceroxydsalze sind meist schwach röthlich; Alkalien fällen ein weisses Hydroxyd. Das Dioxyd liefert orangerothe Salze,

aus denen man ein gelbes Hydroxyd erhält. Diese Salze entwickeln mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, und werden dadurch, ebenso wie durch schweflige Säure, in Ceroxydsalze verwandelt.

Das Cerchlorid Ce^2Cl^6 ist nicht flüchtig.

Lanthan, La = 139, ist dem Cer sehr ähnlich, bildet jedoch nur ein Oxyd La^2O^3, welches gleich dem Hydroxyd und den Salzen weiss ist.

Didym, Di = 144, bildet ein weisses Oxyd Di^2O^3, aus welchem röthliche, rothe und violette Salze hervorgehen, deren Lösung ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigt. Es giebt auch ein braunes höheres Oxyd, welches jedoch noch nicht genau untersucht ist.

Die Sulfate vom Cer, Lanthan und Didym geben mit schwefelsaurem Kali Niederschläge, welche in der Lösung dieses Salzes unlöslich sind.

Die Trennung dieser Körper ist schwer; am leichtesten gelingt die Darstellung reiner Cerverbindungen.

Das braune Gemisch der Oxyde wurde 1803 von Hisinger und Berzelius und gleichzeitig von Klaproth entdeckt und galt als Ceroxyd, bis Mosander 1839 darin das Lanthan und 1842 das Didym auffand.

Gruppe der Yttriummetalle.

Yttrium. Erbium. Terbium etc.

In gewissen, namentlich in Skandinavien, am Ural und in Nordamerika vorkommenden Mineralien (Gadolinit, Yttrotantalit, Samarskit etc.) finden sich gewisse Oxyde, die denen der Cermetalle in vieler Hinsicht ähnlich sind, und welche man lange als Yttererde bezeichnete, bis sich ergab, dass darin verschiedene Körper enthalten sind, die man als Yttererde, Erbin- und Terbinerde unterschied. Ihre Trennung ist so schwierig, dass die Angaben über ihre Eigenschaften auch heute noch abweichen. Die Salze sind theils weiss, theils röthlich. Ihre Doppelsulfate mit Kali sind in Lösungen von schwefelsaurem Kali löslich. In letzter Zeit hat sich die Zahl der in dieser Gruppe vorkommenden Elemente noch vermehrt und man hat die Namen Ytterbium, Scandium, Philippium, Decipium für solche angenommen. Einzelne zeigen eine charakteristische Spectralreaktion.

Magnesium.

Mg = 24.

Kommt als kohlensaure und kieselsaure Magnesia in grosser Menge vor. Chlormagnesium findet sich im Wasser des Meeres, der Salzseen, in Salzsoolen und auf Steinsalzlagern.

Das Magnesium wird durch Erhitzen von Chlormagnesium

mit Natrium unter einer Decke von Chlorkalium und Fluorcalcium erhalten. Silberweiss, geschmeidig, jedoch nicht sehr fest, V. G. = 1,74; schmilzt in der Glühhitze und ist flüchtig (etwa wie Zink). Oxydirt sich wenig an der Luft, verbrennt mit blendend weissem Licht zu Magnesia (Magnesiumlicht, für photographische Zwecke, Signale etc. brauchbar). Löst sich leicht in Säuren auf.

Oxyd und Hydroxyd des Magnesiums.

Durch Verbrennen des Metalls oder durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhält man die *Magnesia*, MgO, als weisses höchst lockeres Pulver, unschmelzbar, leicht lö ch in Säuren. Kommt krystallisirt, jedoch selten, als Peri as in regulären Oktaedern vor.

Starke Basen schlagen aus den Magnesiumsalzen weisses gallertartiges *Magnesiumhydroxyd*, H^2MgO^2, die Basis, nieder, welche auch sechsgliedrig krystallisirt als Brucit sich findet. Zerfällt beim Glühen in Wasser und Magnesia.

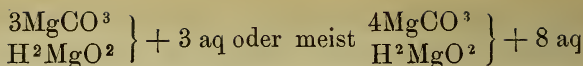
Magnseiumsalze.

Die löslichen haben einen bitteren Geschmack (daher die Magnesia auch Bittererde hiess).

Chlormagnesium, $MgCl^2$, eine krystallinische, schmelzbare, zerfliessliche Verbindung.

Schwefelsaure Magnesia, $MgSO^4$ (Bittersalz) findet sich in den Bitterwässern, und krystallisirt mit 7 aq zweigliedrig, isomorph den Sulfaten von Zink und Nickel. Löst sich leicht in Wasser auf und wird auch aus Mutterlaugen von Kochsalz gewonnen.

Kohlensaure Magnesia. Das normale Carbonat, $MgCO^3$, kommt rhomboedrisch krystallisirt und isomorph mit dem Kalkspath, als Magnesitspath, und dicht als Magnesit vor. Es giebt bei 300° noch keine Kohlensäure. Fällt man Bittersalzauflösung dnrch kohlensaures Kali oder Natron, so erhält man einen nach dem Trockenen sehr lockeren Niederschlag (Magnesia alba), welcher entweder

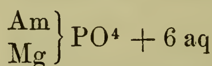


$$\left.\begin{matrix} 3MgCO^3 \\ H^2MgO^2 \end{matrix}\right\} + 3\,aq \text{ oder meist } \left.\begin{matrix} 4MgCO^3 \\ H^2MgO^2 \end{matrix}\right\} + 8\,aq$$

ist, und bei 300° das Wasser verliert.

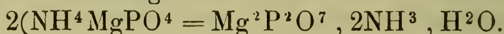
Diese basischen Salze lösen sich in Wasser mit Hülfe freier Kohlensäure auf; aus der Lösung krystallisirt ein Hydrat des normalen Salzes $MgCO^3 + 3\,aq$, welches, trocken bei 200° erhitzt, $\frac{7}{9}$ des Wassers, bei 300° aber den Rest verliert, Kohlensäure giebt und Magnesia hinterlässt, während es, mit Wasser gekocht, unter Verlust von Kohlensäure, wieder zu basischem Salz wird.

Phosphorsaure Magnesia. Kommt in Pflanzenaschen vor, und findet sich im Harn, bei dessen Fäulniss sich in Folge von Ammoniakbildung schwerlösliche phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, meist als krystallinisches Pulver, seltener in grossen zweigliedrigen Krystallen (Struvit) ausscheidet. Dieses Sals bildet zuweilen Harnsteine, wird durch Fällung einer Magnesiaauflösung durch phosphorsaures Ammoniak (oder phosphorsaures Natron und Chlorammonium) erhalten und ist



$$\left.\begin{matrix} Am \\ Mg \end{matrix}\right\} PO^4 + 6\,aq$$

d. h. ein normales Phosphat, 1 At. des einwerthigen Ammoniums*) und 1 At. des zweiwerthigen Magnesiums enthaltend. Durch Erhitzen verwandelt es sich unter einer Feuererscheinung in pyrophosphorsaure Magnesia.



$$2(NH^4MgPO^4 = Mg^2P^2O^7, 2NH^3, H^2O.$$

Calcium.

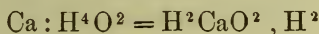
Ca = 40.

Von ausserordentlicher Verbreitung in Form von kohlensaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem und kieselsaurem Kalk.

Das Calcium lässt sich nur schwierig darstellen, z. B. durch Erhitzen von Chlorcalcium mit Zink und Natrium und Destilla-

*) $Am = NH^4$.

tion des entstandenen Zinkcalciums. Gelblich, dehnbar, V. G. = 1,58, schmelzbar und mit intensivem Licht verbrennend. An feuchter Luft, schnell in Wasser, verwandelt es sich in Calciumhydroxyd.

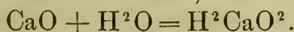


$$Ca : H^4O^2 = H^2CaO^2 , H^2$$

Oxyd und Hydroxyd des Calciums.

Calciumoxyd, CaO, oder Kalk wird durch Glühen von kohlensaurem Kalk erhalten, rein aus Marmor oder Kalkspath, unrein aus gewöhnlichem Kalkstein. Diese im Grossen in eigenen Schachtöfen ausgeführte Operation (das Brennen des Kalks) liefert den für die Mörtelbereitung unentbehrlichen gebrannten Kalk. Der reine Kalk ist weiss, der gewöhnliche gelblich durch einen Eisengehalt. Er ist unschmelzbar und leuchtet in der Weissglühhitze sehr stark.

Wird Kalk (gebrannter Kalk) mit Wasser benetzt, so erhitzt er sich sehr stark, berstet auf, schwillt an und zerfällt zu einem weissen lockeren Pulver, welches Calciumhydroxyd, H^2CaO^2, die Basis der Calciumsalze, ist.



$$CaO + H^2O = H^2CaO^2.$$

Diese Umwandlung heisst das Löschen des Kalks; das Produkt, in Folge grösseren Wasserzusatzes eine dicke milchige Flüssigkeit (Kalkmilch), oder eine weisse zähe ätzende Masse, ist gelöschter Kalk, der im Gemenge mit Sand den Mörtel für Mauerungen (Luftmörtel) bildet. Das Hydroxyd ist in etwa 800 Th. Wasser löslich; diese Lösung, Kalkwasser, reagirt alkalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an und trübt sich durch eingeleitete Kohlensäure, so dass sie ihren Kalkgehalt in Form von niedergeschlagenem kohlensauren Kalk zuletzt verliert. Das Hydroxyd zerfällt beim Glühen in Kalk und Wasser.

Ist der Kalkstein thonhaltig, so giebt er beim Brennen einen Kalk, der sich mit Wasser nicht löscht, aber einen Mörtel liefert, welcher auch unter Wasser erhärtet. Kalksteine dieser Art heissen Cementkalksteine, ihr Kalk hydraulischer Kalk, der Mörtel hydraulischer oder Wassermörtel. Er ist für Wasserbauten von grosser Wichtigkeit. Man brennt auch wohl gewöhnlichen Kalkstein mit Thon zusammen (künstlicher

Cement), ja es giebt Thonerdesilikate, welche mit gewöhnlichem gelöschtem Kalk sogleich einen Wassermörtel liefern (Puzzolane, Trass).

Schwefelcalcium.

Durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle erhält man gelbliches oder graues Calciumsulfuret, CaS; durch Erhitzen von Kalk mit Schwefel entsteht ein Gemisch von CaS und $CaSO^4$ (schwefelsaurem Kalk). Es ist in Wasser schwerlöslich. Kocht man es mit Wasser und Schwefel, so entsteht eine Auflösung von Tetrasulfuret, CaS^4.

Durch Kochen von Calciumhydroxyd mit Wasser (Kalkmilch) und Schwefel bildet sich eine gelbe Auflösung, aus welcher rothe Krystalle einer Verbindung $CaS^4, 3H^2CaO^2 + 9\,aq$ sich absetzen.

Calciumsalze.

Chlorcalcium, $CaCl^2$, wird durch Auflösen von Kalk oder kohlensaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen und Schmelzen des Rückstandes erhalten. Das Salz zieht schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst, dient daher zum Trocknen von Gasen. In Wasser löst es sich unter Erhitzung auf; aus der concentrirten Auflösung krystallisirt ein Hydrat $CaCl^2 + 6\,aq$, welches beim Auflösen eine starke Temperaturerniedrigung herbeiführt und mit Eis oder Schnee eine kräftige Kältemischung giebt.

Fluorcalcium, $CaFl^2$, ist der in regulären Formen krystallisirte Flussspath, welcher als Zuschlag bei Schmelzprocessen, zur Darstellung der Fluorwassersäure etc. dient. Löst sich in Wasser nicht, in Säuren kaum auf.

Kohlensaurer Kalk, $CaCO^3$, durch Fällung eines Kalksalzes durch kohlensaures Alkali darstellbar, ist das wichtigste der natürlichen Salze, bildet den in sechsgliedrigen (rhomboedrischen) Formen krystallisirten Kalkspath, den krystallinisch körnigen Marmor, die dichten Kalksteine, die Kreide, den Kalktuff, ist aber heteromorph, und findet sich als Aragonit in zweigliedrigen Krystallen. Der kohlensaure Kalk löst sich in Wasser auf, welches freie Kohlensäure enthält und findet sich

in dieser Form fast in allen Gewässern. Er bildet die unorganische Masse der Korallen, Muscheln, Perlen, der Eierschaalen und (neben phosphorsaurem Kalk) des Knochengerüstes der höheren Thierklassen. Kohlensaure Kalk-Magnesia, eine isomorphe Mischung beider Carbonate, bildet als Dolomit gleichfalls ganze Gebirgsmassen.

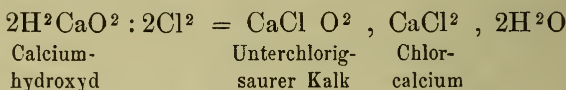
Schwefelsaurer Kalk, $CaSO^4$, heisst als Mineral Anhydrit, und ist ein gewöhnlicher Begleiter des Steinsalzes. Noch häufiger ist das Hydrat $CaSO^4 + 2\,aq$, der Gyps, welcher in allen Sedimentärbildungen auftritt. Er krystallisirt zwei- und eingliedrig, spaltet vorzüglich nach einer Richtung sehr vollkommen, und giebt durchsichtige, weiche, wenig biegsame Blättchen. Er wird in Oefen gebrannt, d. h. bis etwa 200° erhitzt, wobei er das Wasser verliert. Der gebrannte Gyps, mit Wasser angerührt, erhärtet in kurzer Zeit, indem er das Wasser wieder aufnimmt, und hierauf beruht seine vielseitige technische und künstlerische Verwendung. Auch beim Erhitzen in concentrirter Kochsalzlösung wird der Gyps wasserfrei. Er löst sich in 400 Th. Wasser auf, und findet sich deshalb in vielen natürlichen Wässern. Als krystallinischen Niederschlag erhält man ihn bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer Auflösung von Chlorcalcium.

Phosphorsaurer Kalk. Ein weitverbreitetes Mineral, der Apatit, ist $Ca^3P^2O^8$, enthält aber auch etwas $CaCl^2$ und $CaFl^2$. Es ist im verwitterten Zustande die Quelle des Gehalts der Ackererde an phosphorsauren Salzen, welche in die Pflanzen übergehen und durch diese in den Thierkörper gelangen. Der unorganische Theil der Knochen ist grossentheils $Ca^3P^2O^8$. Durch Digestion von erdigem Apatit (Phosphorit) oder von Knochen (Knochenkohle) mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure stellt man ein werthvolles Düngmittel, das sogenannte Kalksuperphosphat, dar.

Chlorkalk. Das Chlor wird weder vom Kalk, CaO, noch vom Calciumhydroxyd, H^2CaO^2, absorbirt. Leitet man aber feuchtes Chlor über letzteres, (welches etwas Wasser enthält, so dass es zusammenballt), so wird das Chlor aufgenommen, und es entsteht der Chlorkalk (Bleichkalk), ein technisch höchst wichtiges Präparat zum Bleichen (Leinen, Papier), welches im Grossen bereitet wird. Anstatt des trocknen Chlorkalks stellt

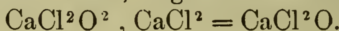
man auch wohl flüssigen dar, indem man Chlor in Kalkmilch leitet.

Nach Analogie des Verhaltens von Chlor gegen die Auflösungen von Alkalien (S. 61), wodurch gleichfalls Bleichflüssigkeiten entstehen, ist der Chlorkalk ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium.



$$2H^2CaO^2 : 2Cl^2 = CaCl\,O^2 \,,\; CaCl^2 \,,\; 2H^2O$$

Der Chlorkalk ist also, abgesehen von Wasser,



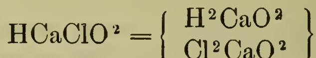
$$CaCl^2O^2 \,,\; CaCl^2 = CaCl^2O.$$

Neuerlich ist die Ansicht aufgestellt worden, der feste Chlorkalk bilde erst mit Wasser diese beiden Salze. Manche betrachten ihn als



$$Cl - Ca - O - Cl,$$

andere als



$$HCaClO^2 = \left\{ \begin{matrix} H^2CaO^2 \\ Cl^2CaO^2 \end{matrix} \right\}$$

Der Chlorkalk riecht schwach nach Chlor, giebt beim Glühen Sauerstoff, mit Säuren Chlor, und wird ausser zum Bleichen auch zu Räucherungen, zu Zerstörung von Krankheits- und Fäulnissstoffen gebraucht.

Strontium.

$Sr = 88$.

Findet sich als schwefelsaurer und kohlensaurer Strontian.

Das Strontium, durch Elektrolyse von geschmolzenem Chorstrontium erhalten, ist ein gelbliches Metall, ähnlich dem Calcium. V. G. = 2,5.

Oxyd und Hydroxyd des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO, (Strontian), wird durch Glühen von salpetersaurem Strontian als weisses Pulver erhalten.

Mit Wasser behandelt, wird es zu Strontiumhydroxyd, H^2SrO^2, der Basis der Salze, welches in Wasser löslich ist, alkalisch reagirt, und mit 8 aq krystallisirt.

Strontiumsalze.

Chlorstrontium, $SrCl^2$, wie Chlorcalcium darstellbar, krystallisirt mit 6 aq, wird an der Luft feucht, und löst sich in Alkohol auf, der dann mit rother Flamme brennt.

Kohlensaurer Strontian, $SrCO^3$, fällt beim Vermischen von Chlorstrontiumauflösung mit kohlensauren Alkalien als weisses Pulver nieder, und findet sich als Strontianit in der Form des Aragonits.

Schwefelsaurer Strontian, $SrSO^4$, wird aus Chlorstrontium durch Schwefelsäure gefällt, und kommt als Cölestin in zweigliedrigen Krystallen vor.

Crawford zeigte 1780 die Verschiedenheit des Strontians und Baryts.

Baryum.

$Ba = 137.$

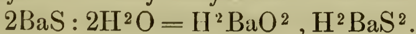
Ist als schwefelsaurer Baryt (Schwerspath) sehr verbreitet.

Baryum erhält man ebenso wie Strontium, jedoch schwieriger.

Oxyde und Hydroxyde des Baryums.

Baryumoxyd, BaO (Baryt), wird wie Strontiumoxyd dargestellt. Grauweisse unschmelzbare Masse.

Baryumhydroxyd, H^2BaO^2, bildet sich aus Baryt und Wasser unter Erhitzung, analog dem Calciumhydroxyd, wird aber gewöhnlich durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle dargestellt. Es entsteht hierbei Schwefelbaryum, BaS, welches man mit kochendem Wasser behandelt, wodurch es Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfür liefert.



$$2BaS : 2H^2O = H^2BaO^2, H^2BaS^2.$$

Beim Erkalten krystallisirt jenes, dies bleibt aufgelöst. Die Krystalle enthalten 8 aq, welche sie beim Glühen verlieren. Das Hydroxyd zersetzt sich dabei nicht, wie das sonst analoge Calciumhydroxyd. In kochendem Wasser löst es sich leicht

auf, die Auflösung (Barytwasser) ist ätzend, stark alkalisch, und dient besser als Kalkwasser zur Entdeckuug und Bestimmung von freier Kohlersäure, gegen welche sie sich wie jenes verhält.

Baryumdioxyd, BaO^2 (Baryumsuperoxyd), entsteht durch gelindes Erhitzen von Baryt in Sauerstoff. Graues Pulver, beim Glühen in BaO und O zerfallend. Dient zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd. Mit Wasser bildet es ein krystallinisches Hydrat, welches auch durch Vermischen von Barytwasser mit Wasserstoffsuperoxyd niederfällt.

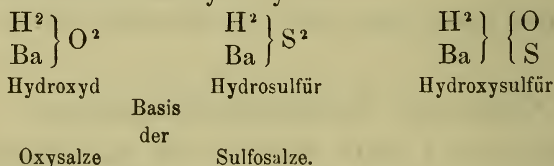
Schwefelbaryum.

Das Sulfuret, BaS, wird, wie schon gesagt, durch Glühen von schwefelsaurem Baryt und Kohle erhalten. Es existirt nur in fester Form. Denn beim Behandeln mit Wasser treten zw Reaktionen ein:

1. $2BaS : 2H^2O = \underset{\text{Hydroxyd}}{H^2BaO^2}, \underset{\text{Hydrosulfür}}{H^2BaS^2}$

2. $BaS : H^2O = H^2BaSO.$

Das letztere krystallisirt mit 4 aq aus der Mutterlauge des Hydroxyds und ist ein Hydroxysulfür.



Diese drei Basen reagiren alkalisch.*)

Die Verbindung BaS^3 ist gelb, BaS^4 bildet rothe Krystalle (die aber vielleicht H^2BaOS^4 sind), BaS^5 existirt nur in Auflösung.

Baryumsalze.

Chlorbaryum, $BaCl^2$, bildet mit 2 aq zweigliedrige Krystalle, wird wie Chlorstrontium dargestellt, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, der dann mit grüngelber Flamme brennt.

*) Strontium- und Calciumsulfuret verhalten sich gegen Wasser in ähnlicher Art.

Schwefelsaurer Baryt, $BaSO^4$, fällt aus Baryumsalzlösungen durch Schwefelsäure selbst bei grosser Verdünnung, so dass beide gegenseitig höchst empfindliche Reagentien sind. Kommt als Schwerspath in derselben Form wie Cölestin sehr häufig vor, und wird fein gemahlen als weisse Anstrichfarbe und zum Versatz von Bleiweiss gebraucht.

Kohlensaurer Baryt, $BaCO^3$, ist ein weisser Niederschlag, ähnlich dem Strontiansalz, und findet sich als Witherit, in derselben Form wie Strontianit. Giebt in der Glühhitze keine Kohlensäure.

Die Baryumverbindungen haben ein hohes V. G., z. B. $BaO = 4{,}0$, $BaSO^4 = 4{,}5$ daher der Name.

Scheele unterschied 1774 den Baryt vom Kalk.

Allgemeine Bemerkungen über Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.

Diese vier Elemente haben in vieler Hinsicht Aehnlichkeit, und bilden eine eigene Gruppe, in welcher die entsprechenden Verbindungen in der Regel isomorph sind.

Ihre Hydroxyde sind H^2RO^2, die Chloride $= RCl^2$; gleich vielen früheren Metallen sind sie mithin zweiwerthig. Allein ihre Hydroxyde sind in Wasser mehr oder weniger löslich, und diese Lösungen reagiren alkalisch, Eigenschaften, die beim Magnesium am schwächsten, beim Baryum am stärksten hervortreten. Diese Löslichkeit und die ätzenden Eigenschaften nähern die Basen der Baryum-, Strontium- und Calciumsalze den leicht löslichen und noch stärker ätzenden Basen der Alkalisalze oder den sogenannten Alkalien, von denen man sie als Erden (alkalische Erden) seit älterer Zeit schon unterschied. Die Elemente selbst wurden Erdmetalle genannt.

Lithium.
Li = 7.

Nächst dem Cäsium und Rubidium am sparsamsten unter den Alkalimetallen, und stets von jenen, von Kalium und Natrium begleitet.

Auf gleiche Art wie Baryum darstellbar. Weiss, geschmeidig, das leich

teste feste Element (V. G. = 0,6); schmilzt bei 180°, oxydirt sich an der Luft und zersetzt das Wasser.

Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Lithion mit Barytwasser, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder, und die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen zur Trockne eine feste weisse Masee von Lithiumhydroxyd, HLiO, der Basis der Salze, welche in der Glühhitze schmilzt und in Wasser eine stark alkalische Auflösung bildet.

Das Anhydrid, Lithion, Li^2O, ist noch nicht dargestellt worden.

Chlorlithium, LiCl, ist sehr zerfliesslich, leicht in Alkohol löslich, der dann mit schön rother Flamme brennt. Schwefelsaures Lithion, $Li^2SO^4 + aq$, krystallisirt zwei- und eingliedrig. Kohlensaures Lithion, Li^2CO^3, ist sehr schwer löslich, was auch vom phosphorsauren Lithion, Li^3PO^4, gilt. Die Lithionsalze sind isomorph mit denen der übrigen Alkalien (und des Thalliums).

Man gewinnt die Lithionsalze aus Lithionglimmer oder aus der Mutterlauge gewisser Salzsoolen.

Das Lithion wurde 1817 von Arfvedson entdeckt.

Natrium.

Na = 23.

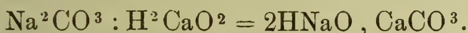
Weit verbreitetes Element, in vielen Silikaten, im Steinsalz (Seesalz, Kochsalz), Natronsalpeter u. s. w. vorkommend, in den Pflanzen- und Thierkörper übergehend.

Natrium wird durch starkes Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Natron mit Kohle in einer eisernen Retorte erhalten; durch einen Zusatz von Kalk, der das Schmelzen der Masse hindert, befördert man die Operation. Das Natrium verflüchtigt sich in Dämpfen, die in einer Vorlage sich verdichten; das flüssige Metall lässt man sogleich in Steinöl fliessen um es vor der Wirkung der Luft zu schützen.

Es ist silberweiss, von starkem Glanz, weich, hat ein V. G. = 0,97, schmilzt bei 95,5° und verbrennt an der Luft mit gelbem Licht. Es zersetzt das Wasser, aus welchem es die Hälfte des Wasserstoffs ausscheidet, und Natriumhydroxyd, HNaO, bildet. Dasselbe findet an feuchter Luft statt, (an trockener bleibt es, gleich allen anderen ähnlichen Elementen, unverändert).

Natriumhydroxyd.
HNaO.

Dieser Körper, die Basis der Natronsalze, wird am leichtesten durch Zersetzung von schwefelsaurem Natron mittelst Barymhydroxyd (Barytwasser) oder durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Natron mit Calciumhydroxyd gewonnen.

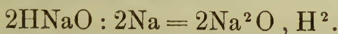


$$Na^2CO^3 : H^2CaO^2 = 2HNaO , CaCO^3.$$

Die vom schwefelsauren Baryt oder, wie im letzten Fall, vom kohlensauren Kalk durch Absetzen getrennte Auflösung des Hydroxyds ist stark ätzend und alkalisch (Natronlauge, Aetznatronlauge). Durch Eindampfen und Schmelzen des Rückstandes (in silbernen Gefässen) erhält man das feste Natriumhydroxyd (Aetznatron), eine weisse, krystallinische Masse, die an der Luft erst feucht wird und dann in kohlensaures Natron sich verwandelt (aber auch im trocknen Zustande Kohlensäure absorbirt). Sie löst sich in Wasser unter Erhitzung auf, und aus dieser Lösung erhält man ein sehr zerfliessliches zwei- und eingliedrig krystallisirtes Hydrat, HNaO + 7 aq, welches 4 Mol. Wasser beim Trocknen, 3 Mol. beim Glühen verliert.

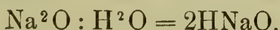
Natriumoxyde.

Natriumoxyd, Na^2O, Natron, wird durch Erhitzen des Hydroxyds mit Natrium erhalten.



$$2HNaO : 2Na = 2Na^2O , H^2.$$

Graue schmelzbare Masse, welche mit Wasser wiederum Natriumhydroxyd bildet.



$$Na^2O : H^2O = 2HNaO.$$

Lässt sich auch aus dem Dioxyd durch Erhitzen mit Natrium darstellen.

Natriumdioxyd, NaO oder Na^2O^2 (Natriumsuperoxyd), bildet sich beim Verbrennen von Natrium in überschüssigem Sauerstoff. Grüngelb, giebt mit Wasser Natriumhydroxyd Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff.

Schwefelnatrium.

Darstellung und Eigenschaften wie Schwefelkalium.

Natriumsalze.

Chlornatrium, NaCl. Eine der wichtigsten chemischen Verbindungen. Findet sich als Steinsalz, wird aus Meerwasser und vielen Salzseen durch freiwilliges Verdunsten als Seesalz gewonnen, so wie aus Salzsoolen durch Abdampfen als Kochsalz erhalten. Entwickelt sich zuweilen dampfförmig aus glühenden Laven. Krystallisirt in Würfeln, hat einen rein salzigen Geschmack, löst sich in 2,7 Th. kalten und heissen Wassers, schmilzt im Glühen. Auch in Alkohol ist es löslich und diese Lösung brennt, wie die anderer Natronsalze, mit gelber Flamme.

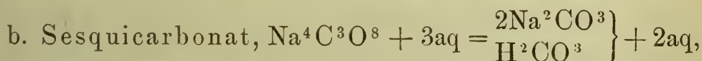
Schwefelsaures Natron. a) Normales, Na^2SO^4 findet sich in vielen Mineralwässern, wird aus der Mutterlauge von Salzsoolen, als Nebenprodukt bei der Destillation der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, vor allem aber bei der Sodafabrikation gewonnen. Das zwei- und eingliedrig krystallisirte Hydrat mit 10 Mol. Wasser, Glaubersalz, ist als Arzneimittel bekannt, und verwittert an der Luft. Es hat bei 33° sein Löslichkeitsmaximum, weil in der heisseren Lösung das schwerer lösliche wasserfreie Salz sich bildet, welches als solches krystallisirt. b) Saures schwefelsaures Natron $HNaSO^4 = \begin{cases} Na^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{cases}$, entsteht durch Auflösen des normalen in verdünnter Schwefelsäure; bleibt als Rückstand bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure (S. 90.)

Unterschwefligsaures Natron, $Na^2S^2O^3$. Seine Darstellung s. S. 80. Es krystallisirt mit 5 aq, löst sich leicht in Wasser, und wird für photographische Zwecke benutzt, da es Chlor-, Brom- und Jodsilber leicht auflöst.

Kohlensaures Natron. a. Normales, Na^2CO^3. Findet sich in den Natronseen (Aegypten), wittert hie und da aus dem Boden (Ungarn), ist in der Asche der am Seestrande wachsenden Salsola- und Salicornia-Arten enthalten, aus der man es früher gewann (spanische Soda), wird aber jetzt in grossem

Maassstabe dadurch erhalten, dass man Chlornatrium mit mässig starker Schwefelsäure in eigenen Oefen zerlegt (die Chlorwasserstoffsäure in Wasser sammelt und zum Theil zur Chlorkalkfabrikation benutzt), das entstandene schwefelsaure Natron (Sulfat) in Flammöfen mit Kalkstein und Kohle glüht, und die graue Masse (rohe Soda) mit Wasser systematisch auszieht. Die Lauge dient zur Darstellung des wasserfreien und des krystallisirten Salzes, $Na^2CO^3 + 10$ aq, und die Mutterlaugen werden zur Gewinnung eines etwas unreinen Hydroxyds (kaustisches Natron) benutzt. Das krystallisirte Salz bildet grosse zwei- und eingliedrige Krystalle, welche an der Luft verwittern, in Wasser sich leicht lösen, in ihrem Krystallwasser, und sodann in der Glühhitze, schmelzen. Die Auflösung des kohlensauren Natrons reagirt alkalisch, wie die aller Alkalicarbonate.

Die Soda wird zur Fabrikation der Seife, des Glases, des Borax, in der Färberei etc. in bedeutender Menge verbraucht.



b. Sesquicarbonat, $Na^4C^3O^8 + 3aq = \left.\begin{matrix} 2Na^2CO^3 \\ H^2CO^3 \end{matrix}\right\} + 2aq$, kommt gleich der Soda in einigen Natronseen in Afrika und Amerika vor und heisst Trona (Urao).

c. Bicarbonat, $HNaCO^3 = \left\{\begin{matrix} Na^2CO^3 \\ H^2CO^3 \end{matrix}\right.$, wird aus dem normalen Salz durch Behandlung mit Kohlensäure dargestellt, ist etwas schwer löslich, reagirt neutral und findet sich in manchen Mineralwässern (Kohlensäuerlingen, wie Selters, Pyrmont, Bilin). Bei 100° zersetzt es sich in Na^2CO^3, CO^2 und H^2O, und dasselbe ist der Fall, wenn seine Auflösung gekocht wird.

Salpetersaures Natron, $NaNO^3$, findet sich in einem mächtigen Lager in der Wüste Atacama (zu Bolivia und Chile gehörig), wird dort durch Umkrystallisiren gereinigt, und kommt als Chilisalpeter in den Handel. Es wird zur Darstellung von Salpetersäure und Kalisalpeter verwendet, krystallisirt in Rhomboedern, schmilzt in der Hitze und verwandelt sich in salpetrigsaures Natron.

Borsaures Natron. Aus einigen Seen in Tibet krystallisirt durch Verdunsten der Tinkal oder rohe Borax, der

früher in Europa gereinigt wurde. Jetzt wird der Borax jedoch aus Borsäure (S., 34) und Soda dargestellt. Die zwei- und eingliedrigen Krystalle sind $Na^2B^4O^7 + 10 aq$, schmelzen in der Wärme, und geben unter Aufblähen ein klares Glas. Das Salz ist etwas schwer löslich, reagirt alkalisch, und schiesst in der Wärme mit halb so viel Wasser in Oktaedern an. Man benutzt den Borax zur Darstellung von Emaillen, Glasuren, als Flussmittel und beim Löthen der Metalle. Glüht man ihn mit kohlensaurem Natron, so entsteht ein leicht lösliches Borat, $NaBO^2 + 4 aq$.

Phosphorsaures Natron. a. Na^3PO^4, wird aus dem folgenden durch Zusatz von Natronlauge erhalten, krystallisirt mit 12 Mol. Wasser und reagirt alkalisch. b. $(HNa^2)PO^4$, stellt man durch Sättigen von Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron dar. Dies ist das gewöhnliche phosphorsaure Natron, mit 12 Mol. Wasser zwei- und eingliedrig krystallisirend; die Krystalle verwittern, und verlieren das Wasser in der Hitze, wobei das Salz aber in Pyrophosphat übergeht. Es ist leicht löslich und reagirt alkalisch. c. $(H^2Na)PO^4 + aq$, durch Zusatz von Phosphorsäure zu dem vorigen erhalten, krystallisirt, reagirt sauer, und verwandelt sich in der Hitze zuerst in Pyro-, dann in Metaphosphat.

Pyrophosphorsaures Natron. Durch Glühen von HNa^2PO^4 entsteht das normale Salz $Na^4P^2O^7$, welches mit 10 aq krystallisirt. Durch Erhitzen von H^2NaPO^4 auf 200° bleibt $H^2Na^2P^2O^7$ zurück.

Metaphosphorsaures Natron. Glüht man das eben erwähnte Salz, so verwandelt es sich in das Metaphosphat $NaPO^3$, welches in polymeren Modificationen, amorph und leicht löslich, krystallisirbar, selbst unlöslich in Wasser erhalten werden kann.

Kieselsaures Natron. Durch Schmelzen von Kieselsäure mit kohlensaurem Natron erhält man Silikate, von denen die natronreicheren in Wasser löslich sind, $Na^2SiO^3 + 6 aq$ selbst krystallisirt. Eine Auflösung von Natronsilikat, durch Schmelzen von Quarzsand mit schwefelsaurem Natron und Kohle und Auslaugen mit Wasser bereitet, giebt beim Verdampfen eine amorphe schmelzbare Masse (Wasserglas), deren Lösung zum Ueberziehen von Holz, Leinwand etc., um diese vor dem

Verbrennen zu schützen, auch auf Mauerwerk und bei der Wandmalerei (Stereochromie) als Schutz gegen äussere Einflüsse gebraucht wird.

Kieselsaures Natron ist ein Bestandtheil vieler Glassorten. Glas ist ein amorphes Silikatgemenge, dessen Basen Natron und Kalk, oder Kali und Kalk (weisses Glas), oder Kali und Bleioxyd (Krystall- und Flintglas), oder Kalk, Magnesia, Thonerde, Alkali (Bouteillenglas) sind. Die Schmelzbarkeit des Glases hängt von dem Verhältniss der Kieselsäure zu den Basen und von der Natur dieser letzteren ab; die bleihaltigen Gläser sind die leichtflüssigsten. Kalkreiches Glas ist zum Krystallisiren (Entglasen) geneigt, wobei es seine Durchsichtigkeit verliert. Farbige Gläser erhält man durch Zusatz färbender Metalloxyde, Milchglas enthält Knochenasche, Email ist zinnsäurehaltig.

Kalium.

K = 39.

Ausserordentlich verbreitet, besonders in gewissen Silikaten (Feldspath, Glimmer), durch deren Verwitterung es in die Ackererde und aus ihr in die Pflanzen gelangt, deren Asche oft sehr reich daran ist. Chlorkalium begleitet das Chlornatrium.

Kalium wird wie Natrium dargestellt; verkohlter Weinstein dient hier als inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. H. Davy erhielt Kalium und Natrium durch die Elektrolyse der Hydroxyde beider Metalle.

Von ähnlichen Eigenschaften wie Natrium; V. G. = 0,865, schmilzt bei 62,5° und verwandelt sich beim Glühen in grünliche Dämpfe. Beim Erhitzen verbrennt es mit violetter Flamme. An der Luft und gegen Wasser verhält es sich wie Natrium, nur zersetzt es das Wasser mit grösserer Heftigkeit, d. h. immer mit einer Feuererscheinung.

Kaliumhydroxyd.
HKO.

Diese wichtige Verbindung, die Basis der Kalisalze, wird ganz ebenso wie das Natriumhydroxyd erhalten. Die Auflösung führt gewöhnlich den Namen Kalilauge (Aetzkalilauge), ist im höchsten Grade ätzend, und giebt durch Abdampfen und Schmelzen der Masse festes Kaliumhydroxyd als weisse krystallinische Substanz (Aetzkali, kaustisches Kali, früher Kalihydrat), welche in starker Hitze flüchtig ist, und sich im Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung auflöst, wobei ein krystallisirbares Hydrat, HKO + 2 aq, sich bildet. An der Luft zieht das Hydroxyd Wasser und Kohlensäure an und geht in kohlensaures Kali über.

Die feste Verbindung wird zum Aetzen gebraucht (lapis causticus chirurgorum); die Kalilauge dient gleich der Natronlauge in der Seifensiederei.

Kaliumoxyde.

Kaliumoxyd, K^2O, Kali, entsteht ebenso wie Natron und hat ähnliche Eigenschaften.

Kaliumsuperoxyd, K^2O^3, bildet sich beim Verbrennen des Kaliums; ist überschüssiger Sauerstoff vorhanden, so soll KO^2 entstehen. Diese Verbindungen verhalten sich wie Natriumdioxyd.

Schwefelkalium.

Kaliumsulfuret, K^2S, durch Glühen von schwefelsaurem Kali in Wasserstoff oder mit Kohle erhalten, ist roth und zerfliesst an der Luft. Mit Wasser erhitzt es sich und bildet, analog dem Baryumsulfuret (S. 220), Kaliumhydroxyd und Kaliumhydrosulfür.



$$K^2S : H^2O = HKO , HKS$$

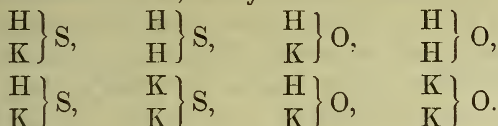
Das Kaliumhydrosulfür (Kaliumsulfhydrat) lässt sich auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von Kaliumhydroxyd darstellen.



$$HKO : H^2S = HKS , H^2O$$

Es ist die Basis der Schwefelsalze des Kaliums, und ver-

hält sich zum Schwefelwasserstoff, wie das Hydroxyd zum Wasser, zum Schwefelkalium aber, wie jenes zum Kali.



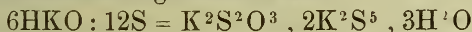
Das Hydrosulfür bildet sich ferner unter Feuererscheinung durch Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas.



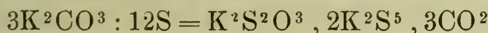
Es ist gelb oder braun, zerfliesslich, leicht löslich; aus der sehr concentrirten Auflösung schiesst es mit Wasser verbunden in Krystallen an. Es ist ebenso ätzend und alkalisch als das Hydroxyd.

Disulfuret, K^2S^2, oder KS, Trisulfuret, K^2S^3, Tetrasulfuret, K^2S^4 oder KS^2 sind gelbe oder rothe Verbindungen.

Schmilzt man Kaliumhydroxyd gelinde mit überschüssigem Schwefel, so entsteht ein Gemenge von Kaliumpentasulfuret, K^2S^5, und unterschwefligsaurem Kali.



Statt des Hydroxyds wählt man meist kohlensaures Kali.



Kohlensaures
Kali

Ist die Temperatur eine höhere, so zersetzt sich das unterschwefligsaure Kali



Die Masse besteht dann aus schwefelsaurem Kali und Kaliumpentasulfuret. Sie hat eine grünbraune Farbe, daher ihr Name Schwefelleber (Hepar sulfuris), und wird zur Herstellung von Schwefelbädern aus rohem kohlensaurem Kali (Potasche) und Schwefel bereitet. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und riecht nach Schwefelwasserstoff, in Wasser löst sie sich mit gelber Farbe auf. Eine solche Auflösung erhält man auch durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel; auch hier entstehen Pentasulfuret und unterschwefligsaures Kali. Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Fällung von Schwefel, der fast weiss ist und daher Schwefelmilch heisst.

Kaliumsalze.

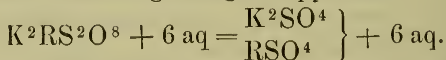
Chlorkalium, KCl, findet sich in manchem Steinsalz eingewachsen, und kommt im Meerwasser und in Salzsoolen vor. Krystallisirt gleich jenem in Würfeln, löst sich aber in Wasser unter Abkühlung, und leichter in heissem als in kaltem.

Aus der Mutterlauge des Seesalzes und manchen Kochsalzes krystallisirt Kaliummagnesiumchlorid, $KMgCl^3$ + 6 aq. Dieses Doppelsalz kommt im Salzlager von Stassfurth als Carnallit vor; es ist im reinen Zustande luftbeständig, zerfällt aber durch Wasser grossentheils in Chlorkalium, welches krystallisirt, und in Chlormagnesium, welches in der Mutterlauge bleibt. Es wird in Fabriken auf Chlorkalium verarbeitet.

Bromkalium, KBr, gleicht dem Chlorkalium vollkommen; es wird durch Sättigen von Bromwasserstoffsäure mit kohlensaurem Baryt, und Zerlegen des Brombaryums durch schwefelsaures Kali bereitet.

Jodkalium, KJ, auf gleiche Art aus Jodwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt in farblosen oder weissen Würfeln, schmilzt in der Hitze und löst sich leicht in Wasser. Dies und das vorhergehende Salz finden Anwendung als Arzneimittel und in der Photographie.

Schwefelsaures Kali. a. Normales, K^2SO^4, ist ein Nebenprodukt bei chemischen Arbeiten, wird auch aus Potasche gewonnen und ist in manchen Pflanzenaschen (z. B. von Seetang) reichlich vorhanden. Es krystallisirt zweigliedrig und ist etwas schwerlöslich. Mit sehr vielen Sulfaten zweiwerthiger Elemente, z. B. von Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cu bildet es isomorphe zwei- und eingliedrige Doppelsalze

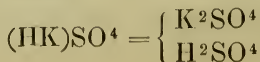


$$K^2RS^2O^8 + 6\,aq = \left.\begin{matrix} K^2SO^4 \\ RSO^4 \end{matrix}\right\} + 6\,aq.$$

Mit den normalen Sulfaten der sechswerthigen Radikale Al, Fe, Cr bildet es die Alaunarten (S. 209).

Mit schwefelsaurem Natron giebt es isomorphe Mischungen deren Krystallisation von einer Lichterscheinung begleitet ist.

b. Saures,



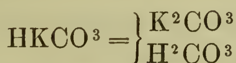
$$(HK)SO^4 = \left\{\begin{matrix} K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{matrix}\right.$$

bildet sich aus dem normalen Sulfat durch Zusatz von Schwefelsäure, krystallisirt, ist leicht löslich und reagirt sauer.

Kohlensaures Kali. a. Normales, K^2CO^3. Dieses Salz erhält man ganz rein, wenn man das aus minder reinem dargestellte krystallisirte Bicarbonat erhitzt. Häufig wird es durch Glühen von Weinstein oder durch Erhitzen desselben mit Salpeter oder durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle bereitet. Weiss, schmelzbar, zerfliesslich, leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch.

Durch das Verbrennen von Pflanzen erhält man Asche, d. h. die unorganischen Stoffe, bestehend aus Chloriden, Carbonaten, Sulfaten, Silikaten, Phosphaten der Alkalien, von Kalk und Magnesia. Die Asche mancher Pflanzen (Laubhölzer) ist besonders reich an kohlensaurem Kali. Durch Wasser löst sich dasselbe, freilich neben Chlorkalium, schwefelsaurem und kieselsaurem Kali und etwas der entsprechenden Natronsalze auf; ein solcher Auszug heisst Lauge, und findet vielfache technische Anwendung. Durch Zusatz von gebranntem Kalk wird die Lauge (d. h. das kohlensaure Kali derselben) ätzend (es wird Kaliumhydroxyd, Aetzkali, gebildet). In holzreichen Ländern wird noch jetzt Holz verbrannt, die Asche ausgelaugt und die Lauge zur Trockene abgedampft. Die durch Glühen entwässerte Masse heisst Potasche, und ihr Werth beruht wesentlich auf ihrem Gehalt an kohlensaurem Kali. Sie war früher das Hauptmaterial für die Darstellung von Kalisalzen, Glas, Alaun, Seife etc., ist aber jetzt theils durch andere Kalisalze, theils durch Natron und Ammoniak in vielen Fällen ersetzt. Zieht man Potasche mit wenig Wasser aus, so löst sich vorzugsweise das kohlensaure Kali.

b. Bicarbonat.



$$HKCO^3 = \left\} \begin{matrix} K^2CO^3 \\ H^2CO^3 \end{matrix} \right.$$

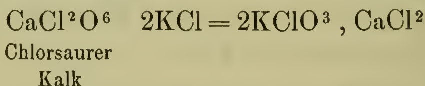
wird wie das Natronbicarbonat erhalten, krystallisirt, löst sich leicht in Wasser, ist neutral, zersetzt sich bei 160° in K^2CO^3 Wasser und Kohlensäure, und verhält sich ebenso beim Kochen seiner Lösung.

Salpetersaures Kali, KNO^3, Salpeter (Kalisalpeter). Dieses Salz bildet sich, wenn organische stickstoffhaltige Körper in Gegenwart von Kali faulen; das Ammoniak liefert Salpeter-

säure, welche salpetersaures Kali bildet. Das Salz wittert dann aus dem Boden aus und wird direct oder durch Ausziehen mit Wasser gewonnen (Ostindien, Ungarn). Derselbe Vorgang tritt bei der künstlichen Salpeterbildung in Faulhaufen, Viehställen etc. ein, aber der Rohsalpeter enthält überdies Nitrate von Kalk und Magnesia, welche man durch Zusatz von Kalisalzen (Aschenlauge) zu seiner Lösung zersetzt. Ausserdem enthält er Chlornatrium und färbende organische Stoffe, von denen er durch besondere Reinigungsmethoden befreit werden muss. Er krystallisirt zweigliedrig in der Form des Aragonits, schmilzt in der Hitze, verwandelt sich dann in salpetrigsaures Kali (Sauerstoff wird frei) und löst sich in 7,7 Th. Wasser von 0°, viel reichlicher aber in der Wärme auf. Mit brennbaren Körpern (Kohle, Schwefel, Phosphor etc.) erhitzt, verpufft oder detonirt er.

Der Kalisalpeter dient vorzüglich zur Fabrikation des Schiesspulvers, eines Gemenges von ihm mit Schwefel und Kohle, dessen Wirksamkeit auf der reichlichen und momentanen Entwickelung von Stickgas und Kohlensäure beim Abbrennen beruht.

Chlorsaures Kali, $KClO^3$. Die Bildung dieses Salzes durch die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kali s. S. 59. Wegen seiner Schwerlöslichkeit scheidet es sich in Krystallen ab, während das Chlorkalium aufgelöst bleibt. Vortheilhafter ist es, Kalkmilch mit Chlor zu sättigen und den chlorsauren Kalk durch Chlorkalium zu zerlegen.



$$\underset{\text{Chlorsaurer Kalk}}{CaCl^2O^6} \quad 2KCl = 2KClO^3, CaCl^2$$

Das chlorsaure Kali krystallisirt zwei- und eingliedrig, bildet gewöhnlich dünne Blättchen und löst sich in 16 Th. kalten Wassers. Sein Verhalten in der Hitze s. S. 48 und S. 60. Mit brennbaren Körpern erhitzt, gerieben oder geschlagen, detonirt es sehr heftig, weshalb man es niemals mit Schwefel, Schwefelmetallen, Kohle etc. reiben darf. Es wird bei der Anfertigung von Zündwaaren gebraucht.

Kieselsaures Kali. Das beim Natron Gesagte gilt auch hier. Das Kali-Wasserglas gleicht dem Natron-Wasserglase voll-

kommen. Kalisilikate machen einen Bestandtheil der wichtigsten Mineralien aus; so ist der gemeine Feldspath oder Orthoklas $K^2AlSi^6O^{16}$; der Leucit der Vesuvlaven ist $K^2AlSi^4O^{12}$. Durch das Verwittern solcher Mineralien gelangen Kalisalze in die Gewässer und die oberen Erdschichten, wo die Pflanzen sie aufnehmen.

Rubidium. Cäsium.

Die Salze beider begleiten in sehr kleiner Menge die des Lithiums, Kaliums und Natriums in Mineralien, Wässern (Salzsoolen), Pflanzenaschen. Sie sind isomorph mit jenen übrigen, und wurden 1860 durch Bunsen und Kirchhoff zuerst dadurch nachgewiesen, dass ihre Salze, in einer Flamme verflüchtigt, in dem Spectrum eigenthümliche blaue und rothe Linien geben.

Ammonium.

$NH^4 = Am = 18.$

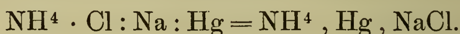
Das Ammonium ist ein zusammengesetztes elektropositives Radikal (Metall). Man erhält es durch Behandlung von Chlorammonium mit Kaliumammonium oder Natriumammonium in zugeschmolzenen Glasröhren. Dunkelblaue metallglänzende Flüssigkeit, welche Quecksilber auflöst, sich aber bald wieder in Ammoniak und Wasserstoff zersetzt.

Metallammonium. In das Ammonium kann an Stelle eines Atoms H 1 At eines einwerthigen Metalls eintreten, jedoch sind die Verbindungen nur unter höherem Druck in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten, und zersetzen sich freiwillig in das Metall und Ammoniak. Kaliumammonium, $N(H^3K)$, erhält man durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Kalium unter den erwähnten Verhältnissen als dunkelrothe flüssige Masse. Ebenso bildet sich Natriumammonium von gleichem Ansehen. Findet die Einwirkung des K oder Na auf Ammoniak bei Gegenwart eines Salzes von Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cu oder Hg statt, so entsteht eine flüssige Legirung $N^2(H^6\overset{''}{R})$*) von

*) Ein solches Metallammonium eines zweiwerthigen Metalls ist ein Diammonium (2 Mol NH^4); 2 H sind durch $\overset{''}{R}$ vertreten.

blauer Farbe, welche aber immer wieder in Metall und Ammoniak zerfällt.

Ammoniumamalgam bildet sich, wenn man Natriumamalgam in eine concentrirte Auflösung von Chlorammonium legt.

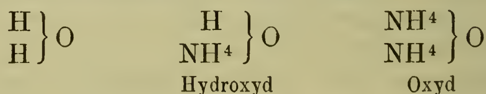


$$NH^4 \cdot Cl : Na : Hg = NH^4, Hg, NaCl.$$

Oder wenn man wässriges Ammoniak über Quecksilber bringt, in jenes den positiven, in dieses den negativen Pol einer galvanischen Combination taucht. Das ammoniumhaltige Quecksilber bildet eine dickflüssige Masse, die in hohen Kältegraden dunkelgrau und spröde wird, sich aber freiwillig in Quecksilber, Ammoniak (2 Vol.) und Wasserstoff (1 Vol.) zersetzt.

Ammoniumhydroxyd. Ammoniumoxyd.

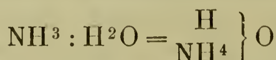
Nach Analogie der Verbindungen einfacher Radikale (Kalium, Natrium etc.) muss die Existenz eines Hydroxyds und eines Oxyds vom Ammonium angenommen werden, welche sich wie Kaliumhydroxyd zu Kaliumoxyd (Kali) verhalten. Das erste ist gleichsam 1 Mol. Wasser, in welchem 1 At. H durch Ammonium ersetzt ist; das zweite ist ein solches, bei welchem beide At. H. diesen Ersatz erfahren haben.



$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} H \\ NH^4 \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} NH^4 \\ NH^4 \end{matrix}\right\} O$$

Hydroxyd — Oxyd

Das Hydroxyd, NH^5O, ist die Basis der Ammoniumsalze, es ist gleichsam $NH^3 + H^2O$; das Ammoniumoxyd, N^2H^8O, ist gleichsam $2NH^3 + H^2O$. Beide Körper sind unbekannt, der erste aber muss in dem wässrigen Ammoniak enthalten sein, d. h. Ammoniak muss Wasser zersetzen können,



$$NH^3 : H^2O = \left.\begin{matrix} H \\ NH^4 \end{matrix}\right\} O$$

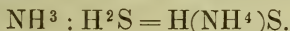
Statt seiner treten immer jene beiden auf. Sonst aber hat die Auflösung in Bezug auf Reaktion und Verhalten gegen Säuren ganz ähnliche Eigenschaften, wie die der übrigen Hydroxyde.

Lässt man Ammoniakgas in zugeschmolzenen Röhren auf ein Gemenge von Kaliumhydroxyd und Kalium wirken, so bildet

sich eine feste weisse Masse, die vielleicht Kaliumammoniumoxyd ist.

Ammoniumhydrosulfür. Schwefelammonium.

Gleiche Vol. Ammoniak und Schwefelwasserstoff wirken auf einander und geben farblose, sehr flüchtige Krystalle. Leitet man Schwefelwasserstoff in wässriges Ammoniak, so wird es absorbirt und man erhält eine Auflösung jener Krystalle, oder des dem Hydroxyd entsprechenden Ammoniumhydrosulfürs, HAmS, der Basis der Sulfosalze des Ammoniums.



$$NH^3 : H^2S = H(NH^4)S.$$

Die farblose Auflösung, welche als Reagens zur Fällung von Metallen viel gebraucht wird, färbt sich beim Luftzutritt gelb.

Ammoniumsulfuret, $Am^2S = N^2H^8S$, bildet sich durch Zusammenbringen von 1 Vol. Schwefelwasserstoff mit 2 Vol. Ammoniak bei $-20°$ in farblosen Krystallen, die sich leicht in Ammoniak und Ammoniumhydrosulfür zersetzen.

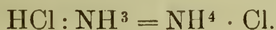


$$N^2H^8S = NH^3 , NH^5S.$$

Es giebt auch ein gelbrothes krystallisirtes Pentasulfuret, $Am^2S^5 = N^2H^8S^5$.

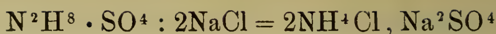
Ammoniumsalze (Ammoniaksalze).

Chlorammonium, AmCl, (Salmiak), bildet sich beim Vermischen von Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas als festes weisses Salz.



$$HCl : NH^3 = NH^4 \cdot Cl.$$

Oder durch Neutralisiren wässriger Säure mit wässrigem Ammoniak. Der Salmiak wird im Grossen dargestellt aus den ammoniakhaltigen Flüssigkeiten, welche bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper entstehen (z. B. aus dem Theerwasser der Steinkohlen in Gasfabriken), indem man sie entweder direkt mit roher Chlorwasserstoffsäure sättigt, oder dadurch, dass man sie mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das schwefelsaure Ammoniak durch Kochsalz zerlegt, und durch Abdampfen und Krystallisiren zuerst schwefelsaures Natron, dann den Salmiak gewinnt.



$$N^2H^8 \cdot SO^4 : 2NaCl = 2NH^4Cl, Na^2SO^4$$

Schwefelsaures Ammoniak

In jedem Fall muss das Salz sublimirt werden, wenn man es rein erhalten will. Salmiak findet sich auch als Sublimationsprodukt aus Laven, in Solfataren, und in den rohen Borsäurelaugen Toscanas. Er krystallisirt in den Formen des regulären Systems, bildet als Sublimat faserige zähe Massen, verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Er schmeckt scharf, löst sich leicht in Wasser unter starker Abkühlung, und findet als Arzneimittel, in der Färberei u. s. w. Anwendung.

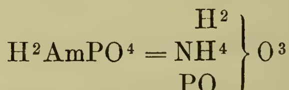
Schwefelsaures Ammoniak, Am^2SO^4, ist isomorph mit Schwefelsaurem Kali.

Salpetersaures Ammoniak, $AmNO^3$, $= \left.\begin{matrix} NH^4 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O =$ $H^4N^2O^3$, zersetzt sich beim Erhitzen in Stickstoffoxydul und Wasser (S. 95).

Phosphorsaures Ammoniak. Die drei Salze

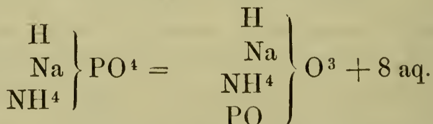


$$Am^3PO^4 = \left.\begin{matrix} 3NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3; \qquad HAm^2PO^4 = \left.\begin{matrix} H \\ 2NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3;$$



$$H^2AmPO^4 = \left.\begin{matrix} H^2 \\ NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3$$

haben die Formen der entsprechenden Kalisalze. Löst man 1 Th. Chlorammonium und 6 Th. phosphorsaures Natron (HNa^2PO^4) in heissem Wasser auf, so krystallisirt phosphorsaures Ammoniak-Natron (Phosphorsalz)

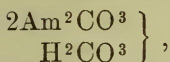


$$\left.\begin{matrix} H \\ Na \\ NH^4 \end{matrix}\right\} PO^4 = \left.\begin{matrix} H \\ Na \\ NH^4 \\ PO \end{matrix}\right\} O^3 + 8\,aq.$$

Dies Salz krystallisirt aus gefaultem Harn beim Abdampfen. Es liefert beim Erhitzen Wasser, Ammoniak und hinterlässt metaphosphorsaures Natron als ein klares Glas, welches bei Löthrohrversuchen gebraucht wird.

Kohlensaures Ammoniak. Destillirt man Thierstoffe, so sublimirt ein festes aber unreines kohlensaures Ammoniak.

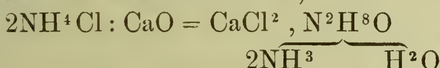
Rein erhält man es durch Sublimation von Salmiak mit Kreide kohlensaurem Kalk). Es ist ein Sesquicarbonat,



$$\left.\begin{array}{r}2Am^2CO^3\\ H^2CO^3\end{array}\right\},$$

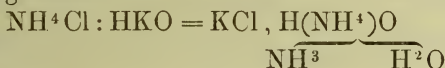
und bildet eine weisse, leicht lösliche Salzmasse, die nach Ammoniak riecht, und sich allmählich in das Bicarbonat $HAmCO^3$ verwandelt, welches mit dem Kalibicarbonat isomorph ist.

Alle Ammoniumsalze werden durch die Oxyde und die Hydroxyde der Alkali- und Erdmetalle unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Die Oxyde bilden Ammoniumoxyd, welches sich in Ammoniak und Wasser zersetzt; z. B.



$$2NH^4Cl : CaO = CaCl^2 , \underbrace{N^2H^6}_{2NH^3}\underbrace{H^2O}_{H^2O}$$

Die Hydroxyde bilden Ammoniumhydroxyd, welches dieselbe Zersetzung erleidet.



$$NH^4Cl : HKO = KCl , \underbrace{H(NH^4)O}_{NH^3 \quad H^2O}$$

S. auch S. 87.

Metallammoniumverbindungen.

Wie schon angeführt, lässt sich 1 At. Wasserstoff im Ammonium durch 1 At. K. oder Na ersetzen; ebenso 2H in 2 Mol. durch 1 At. eines zweiwerthigen Metalls, z. B. Ba, Hg. Wichtiger als diese kaum bekannten Ammoniummoleküle selbst sind ihre Verbindungen. Man kennt solche, in welchen 2H des Ammoniums durch Hg, Cu, 4H durch Pt, Ir, Pd etc., 6 H durch Co ersetzt sind, und nennt solche Ammoniummoleküle Quecksilberammon, Kupferammon, Platinammon, Kobaltammon u. s. w. Ja es ist mehrfach gelungen, durch Entziehen von Wasserstoff die betreffenden Amine darzustellen, d. h. diejenigen Körper, welche sich zu jenen Ammoniummolekülen verhalten wie NH^3 zu NH^4. Alle diese Verbindungen können hier nur angedeutet werden.

Quecksilberammonium. Setzt man Quecksilberchlorid zu Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher unter dem Namen weisser Präcipitat officinell ist. Dieser

Körper ist Quecksilberammoniumchlorid, $N\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg\end{matrix}\right. \cdot Cl$; beim Erhitzen schmilzt er nicht, zersetzt sich aber in Quecksilberchlorür, Ammoniak und Stickstoff. Durch Kalilauge verwandelt er sich in gelbes Oxychlorid, wobei die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak frei wird. Ein analoges braunes Oxyjodid erhält man durch Kochen von Quecksilberjodid mit Ammoniak. Bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Quecksilberchlorid bildet sich ein in der Hitze schmelzbarer weisser Präcipitat, welcher Quecksilberdiammoniumchlorid ist, $N^2\left\{\begin{matrix}H^6\\Hg\end{matrix}\right. \cdot Cl^2$.

Die Einwirkung des gasförmigen Ammoniak auf gelbes Quecksilberoxyd veranlasst die Entstehung verschiedener Verbindungen. Bei 100—150° bildet sich ein brauner Körper, N^2Hg^3, Triquecksilberdiamin; bei niederer Temperatur und Ausschluss des Lichts gelbes Diquecksilberammoniumhydroxyd, $\left.\begin{matrix}H\\NHg^2\end{matrix}\right\} O + aq$, welches durch Erwärmen das Wasser verliert, und schliesslich in Wasser und braunes Anhydrid, Diquecksilberammoniumoxyd, $(NHg^2)^2O$, zerfällt. Alle diese Körper detoniren beim Erhitzen und Reiben, zum Theil äusserst heftig.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltsalze entstehen rothe, und bei Luftzutritt durch Aufnahme von Sauerstoff braune, rothe und gelbe Salze, welche ein Kobaltammonium enthalten.

Aus Platinchlorür und Ammoniak bildet sich ein grüner Körper, welcher der Ausgangspunkt einer grossen Reihe sehr ausgezeichneter Platinammoniumverbindungen geworden ist.

Charakteristik der Gruppen der Elemente.

Die im Vorhergehenden befolgte Anordnung der Elemente weicht von der S. 32 gegebenen systematischen ab, aus Gründen, die bereits (S. 46) angedeutet wurden. Nach erlangter allgemeiner Kenntniss von den Elementen und ihren wichtigsten Verbindungen erscheint es zweckmässig, die Eigenschaften der jene Gruppen bildenden Elemente zu vergleichen.

Sauerstoffreihe:

Chlorgruppe.

Fl. Cl. Br. J.

Sie heisst auch: Gruppe der Salzbildner, weil diese Elemente mit den meisten der Wasserstoffgruppe (elektropositiven Elementen, Metallen) Salze (Haloidsalze) bilden.

Sie sind einwerthig, d. h. sie verbinden sich mit 1 At. Wasserstoff. Diese Wasserstoffverbindungen sind gasförmig, lösen sich leicht in Wasser, und diese Lösungen haben alle Eigenschaften starker Säuren.

Das Fluor, an und für sich nicht bekannt, nähert sich dem Sauerstoff in gewisser Hinsicht.

Auch manche physikalischen Eigenschaften (Geruch) sind bei ihnen ähnlich.

Das arithmetische Mittel der Atg. von Chlor und Jod ist nahezu das des Broms.

Schwefelgruppe.

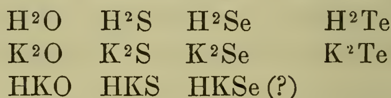
O. S. Se. Te.

Zweiwerthige Elemente, von denen der Sauerstoff eine exceptionelle Stellung einnimmt, wiewohl eine Analogie der Metalloxyde und der Schwefelmetalle sich einerseits in ihrer

entsprechenden Zusammensetzung, andererseits in ihrer gleichen Krystallform zu erkennen giebt.

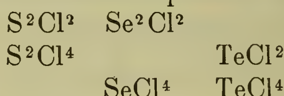
Schwefel und Selen sind isomorph in ihren beiden Formen. Beide existiren amorph, und die Umwandlung des eineu Zustandes in den anderen erfolgt bei ihnen unter ähnlichen Umständen. Tellur krystallisirt rhomboedrisch (wie As, Sb, Bi).

Die Wasserstoffverbindungen H^2O, H^2S, H^2Se, H^2Te sind vollkommen analog. Allein Wasser ist neutral, die übrigen sind bei Gegenwart von Wasser schwach sauer. Analog sind ferner



H^2O	H^2S	H^2Se	H^2Te
K^2O	K^2S	K^2Se	K^2Te
HKO	HKS	HKSe (?)	

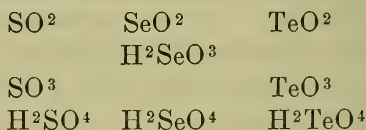
Die Chlorverbindungen des Sauerstoffs Cl^2O, Cl^2O^3 sind Säureanhydride; ClO^2 ist ein Radikal. Alle sind leicht zersetzbar, in der Wärme unter Explosion. Die Verbindungen



S^2Cl^2	Se^2Cl^2	
S^2Cl^4		$TeCl^2$
	$SeCl^4$	$TeCl^4$

sind flüssige oder feste, flüchtige Körper, welche mit Wasser Chlorwasserstoffsäure und eine Säure des Elements bilden.

Von Oxyden und Säuren kennt man



SO^2	SeO^2	TeO^2
	H^2SeO^3	
SO^3		TeO^3
H^2SO^4	H^2SeO^4	H^2TeO^4

Salpetersäure verwandelt S in H^2SO^4, Se und Te fast nur in SeO^2 und TeO^2.

SO^2 oxydirt sich leicht, SeO^2 reducirt sich durch SO^2.

H^2SO^4 dissociirt sich oberhalb des Siedepunkts; H^2SeO^4 zersetzt sich in SeO^2, O und H^2O; H^2TeO^4 zersetzt sich zuerst in TeO^3 und H^2O, und jenes dann in TeO^2 und O.

Selensäure und Tellursäure (und deren Salze) entwickeln beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor und reduciren sich zu den niederen Säuren.

Tellursaure Salze werden beim Erhitzen zu tellurigsauren.

Schwefelsaure und selensaure Salze sind isomorph.

Tellur nähert sich in mancher Hinsicht dem Antimon.

Die Atg. von O und S sind $= 1 : 2$, von O und Se fast

= 1 : 5, von S und Te = 1 : 4, von O und Te = 1 : 8. Das Mittel der Atg. von S und Te ist nahe das des Se.

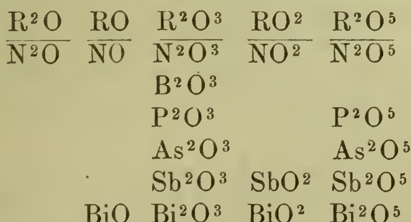
Stickstoffgruppe.
B. N. P. As. Sb. Bi.

Dreiwerthige Elemente, von denen Bi schon mehr elektropositiv ist. In den physikalischen Eigenschaften gleichen sich As, Sb, Bi, welche in dieser Hinsicht Metalle und zugleich isomorph sind.

Wasserstoffverbindungen sind von N, P, As, Sb bekannt, und alle sind H^3R, sämmtlich analog zusammengesetzt, und auch dadurch einander nahe gerückt, dass der H in ihnen durch organische Radikale ersetzbar ist. Dennoch besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Ammoniak und den übrigen darin, dass jenes sich als Gas mit HCl etc. direkt zu einem Salz verbindet, dass seine wässrige Lösung alkalisch reagirt, die Säuren neutralisirt und Salze bildet.

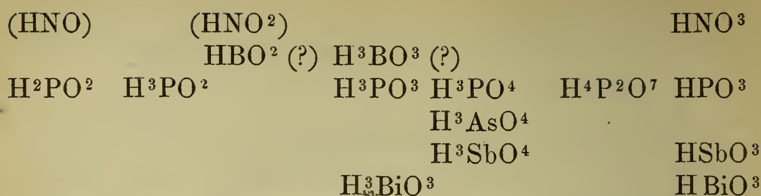
Die Chlorverbindungen sind sämmtlich RCl^3. Aber NCl^3 steht in seinen Eigenschaften ganz für sich; alle übrigen werden durch Wasser zersetzt, wodurch ein Säureanhydrid (As^2O^3) oder eine Säure (H^3PO^3, H^3BO^3) oder ein Oxychlorid (SbClO, BiClO) entsteht. Namentlich die beiden Chloride von Sb und Bi sind einander in hohem Grade ähnlich. — P und Sb bilden überdies Pentachloride RCl^5 von denen das eine in der Wärme dissociirt, das andere zersetzt wird.

Sauerstoffverbindungen. — Wir kennen



R^2O	RO	R^2O^3	RO^2	R^2O^5
N^2O	NO	N^2O^3	NO^2	N^2O^5
		B^2O^3		
		P^2O^3		P^2O^5
		As^2O^3		As^2O^5
		Sb^2O^3	SbO^2	Sb^2O^5
	BiO	Bi^2O^3	BiO^2	Bi^2O^5

Ferner von Säuren (die eingeklammerten freilich nur in Form von Salzen)



(HNO)		(HNO^2)				HNO^3
		HBO^2 (?)	H^3BO^3 (?)			
H^2PO^2	H^3PO^2		H^3PO^3	H^3PO^4	$H^4P^2O^7$	HPO^3
				H^3AsO^4		
				H^3SbO^4		$HSbO^3$
			H^3BiO^3			$HBiO^3$

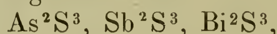
Unter den Oxyden sind die Säureanhydride R^2O^3 und R^2O^5 die zahlreichsten; blos Bi^2O^3 ist ein Basisanhydrid und Sb^2O^3 hat einen amphoteren Charakter.

Unter den R^2O^3 ist N^2O^3 ein Gas, B^2O^3 fest und nicht flüchtig; P^2O^3, As^2O^3 und Sb^2O^3 sind flüchtig, die beiden letzten isodimorph; Bi^2O^3 ist schmelzbar. Von den höchsten Oxyden ist N^2O^5 eine sehr lockere Verbindung; P^2O^5 ist flüchtig, die übrigen zersetzen sich in der Hitze und hinterlassen As^2O^3, (welches sich ebenfalls verflüchtigt) oder RO^2.

Stickstoff bildet nur monohydrische Säuren, wie wir deren auch beim P, Sb und Bi kennen. Aber P, As (und Sb) bilden vorzugsweise trihydrische Säuren, deren Salze bei jenen isomorph sind. Die Modifikationen der Phosphorsäure kehren bei As und Sb nicht wieder, insofern Salze von verschiedener Reaktion unbekannt sind.

Die Eigenschaften der H^3RO^3 von P, B und Bi sind sehr abweichend, jene sind Säuren, H^3BiO^3 ist eine Basis, und überdies gestatten phosphorige und Borsäure keinen Vergleich. Die reducirenden Eigenschaften theilen HNO, HNO^2, H^3PO^2 und H^3PO^3.

Schwefelverbindungen. — Die des N und P stehen für sich; bei den übrigen kennen wir



$$As^2S^3,\ Sb^2S^3,\ Bi^2S^3,$$

welche isomorph und Anhydride von Sulfosäuren sind. Diesen Charakter haben noch mehr As^2S^5 und Sb^2S^5, während AsS und BiS für sich dastehen.

Das Mittel der Atg. von P und Sb ist nahe das des As. Die Summe des Atg. von B und P ist das dreifache von dem des N. Das Bor nähert sich einerseits dem Si, andererseits dem Al.

Das Antimon erinnert an Te.

Kohlenstoffgruppe.
C. Si. Ti. Zr. Th. Sn.

Wir nennen diese Elemente vierwerthige; C ist das elektronegativste, Sn das elektropositivste unter ihnen.

Von Wasserstoffverbindungen sind H^4C und H^4Si bekannt, letzteres in mancher Hinsicht an H^3P oder H^3As erinnernd.

Die höchsten Chlorstufen RCl^4 kommen bei allen vor. Mit Ausnahme von Zr und Th sind es flüssige Körper; aber alle sind flüchtig, alle werden von Wasser zersetzt, wobei eine Säure oder ein Oxychlorid entsteht. Nur $SnCl^4$ verbindet sich mit den Chloriden von K etc. zu krystallisirenden Salzen. Niedere Chlorstufen R^2Cl^6 sind von C, Si, Ti bekannt; Kohlenstoff bildet ausserdem CCl^2, Zinn ein Chlorür, dessen Mol. Sn^2Cl^4 ist, und das sich wie ein Haloidsalz verhält.

Die Fluoride RFl^4 von Si, Ti, Zr und Sn bilden mit RFl und mit $R''Fl^2$ Salze, welche isomorph sind.

Die höchsten Oxyde sind die Säureanhydride RO^2, welche, abgesehen von CO^2 nicht flüchtig, unschmelzbar (oder fast) und unter Umständen isomorph sind. Die ihnen entsprechenden Säuren sind nicht mit Sicherheit bekannt, denn obwohl die Salze $\acute{R}^2CO^3$, $\acute{R}^2SiO^3$, $\acute{R}^2SnO^3$ auf Säuren H^2RO^3 deuten, sind diese gleichwie die H^4RO^4 vielleicht nur Hydrate der Anhydride.

Die niederen Oxyde Ti^2O^3, SnO sind Basisanhydride; ihre Salze zeichnen sich durch stark reducirende Eigenschaften aus (sie oxydiren sich an der Luft).

Von den Schwefelverbindungen sind CS^2 und SnS^2 trotz aller äusseren Verschiedenheit Anhydride von Sulfosäuren.

Silicium hat manche Aehnlichkeit mit Bor, namentlich in Hinsicht auf seine Verbindungen mit Cl und Fl und die zahlreichen Sättigungsgrade der borsauren und kieselsauren Salze.

Die Beziehungen der Atg. zu einander sind der Art, dass $C : Ti = 1 : 4$, $Sn : Th$ nahe $= 1 : 2$, $Si + Zr = Sn$ ist.

Vanadingruppe.
V. Nb. Ta.

Fünfwerthige Elemente. Keine Wasserstoffverbindungen.

Die höchsten Chlorstufen RCl^5 von Ta und Nb sind feste, flüchtige, durch Wasser zersetzbare Körper. Vom V kennt man VCl^5 nicht.

Niedere Chloride sind nur beim V bekannt. Die Oxychloride $VOCl^3$ und $NbOCl^3$ sind flüchtig, jenes flüssig, dieses fest. Andere kennt man blos beim V.

Die höchsten Oxyde, R^2O^5, sind Säureanhydride; V^2O^5 ist roth und schmelzbar, die anderen sind weiss nnd unschmelzbar. Jenes löst sich in Säuren, in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwickelung, diese sind, geglüht, in S. unlöslich. — Durch Einwirkung von Wasserstoff wird V^2O^5 zu V^2O^3, Nb^2O^5 zu NbO^2. Auf nassem Wege entstehen durch reducirende Einflüsse aus V blaue, grüne oder violette, aus Nb blaue oder braune Lösungen niederer Oxyde. Von solchen kennt man VO^2, V^2O^3, VO und NbO^2, NbO, vielleicht auch TaO^2.

Von wirklichen Säuren scheint nur HVO^3 sicher zu sein.

Die Vanadate existiren als $\overset{\prime}{R}VO^3$, $\overset{\prime}{R}{}^4V^2O^7$, und $\overset{\prime}{R}{}^3VO^4$; letztere sind den Phosphaten und Arseniaten isomorph. Ausser den normalen Salzen $\overset{\prime}{R}TaO^3$ und $\overset{\prime}{R}NbO^3$ giebt es noch saure und basische.

Tantalate und Niobate sind isomorph.

Ferner sind die Nioboxyfluorüre $\overset{\prime\prime}{R}NbOFl^5$ isomorph den Fluorüren $\overset{\prime\prime}{R}\overset{IV}{R}Fl^6$.

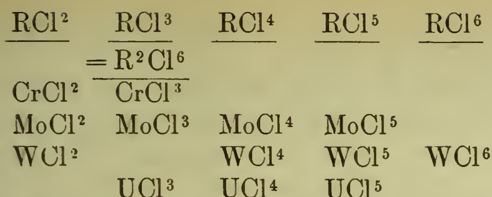
Die Atg. Nb : Ta sind nahe = 1 : 2.

Das Vanadin schliesst sich in gewisser Hinsicht an die folgende Gruppe an.

Chromgruppe.
Cr. Mo. W. U.

Diese Elemente werden als sechswerthig bezeichnet, obwohl nur WCl^6 bekannt ist. Sie gehen keine Verbindungen mit Wasserstoff ein.

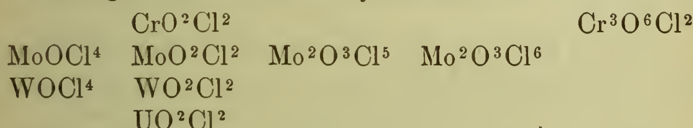
Ihre Chlorverbindungen sind:



RCl^2	RCl^3 $= R^2Cl^6$	RCl^4	RCl^5	RCl^6
$CrCl^2$	$CrCl^3$			
$MoCl^2$	$MoCl^3$	$MoCl^4$	$MoCl^5$	
WCl^2		WCl^4	WCl^5	WCl^6
	UCl^3	UCl^4	UCl^5	

Sämmtlich feste, z. Th. krystallisirbare Körper von verschiedener Farbe, ausgenommen $CrCl^2$, welches weiss ist. Die meisten sind flüchtig in verschiedenem Grade; nicht flüchtig sind $CrCl^2$ und WCl^4. Wenige sind unlöslich, die meisten werden von Wasser zersetzt und bilden gefärbte Lösungen der entsprechenden Oxyde, wobei die aus den niederen Chlorstufen entstehenden meist sich leicht zu oxydiren streben.

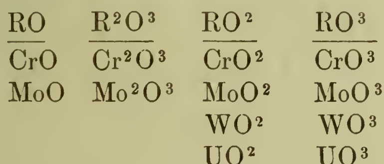
Wichtig sind ferner die Oxychloride



	CrO^2Cl^2			$Cr^3O^6Cl^2$
$MoOCl^4$	MoO^2Cl^2	$Mo^2O^3Cl^5$	$Mo^2O^3Cl^6$	
$WOCl^4$	WO^2Cl^2			
	UO^2Cl^2			

Insbesondere die zweite Reihe, in welcher die Chromverbindung als eine tief rothe Flüssigkeit steht, während die übrigen feste, gelbe Körper sind. Alle sind flüchtig und werden von Wasser zersetzt. Nur die U-Verbindung giebt mit RCl krystallisirende Salze.

Die Oxyde sind



RO	R^2O^3	RO^2	RO^3
CrO	Cr^2O^3	CrO^2	CrO^3
MoO	Mo^2O^3	MoO^2	MoO^3
		WO^2	WO^3
		UO^2	UO^3

Auch R^2O^5 kommen beim Mo, W und U; R^3O^8 beim U und noch andere beim Cr vor, scheinen aber intermediäre Verbindungen eines niederen und höheren Oxyds zu sein. Bei Cr nimmt man die Existenz von Cr^2O^7, bei U die von UO^4 an.

Die vorherrschend wichtigen RO^3 sind Säureanhydride, aber nur CrO^3 ist in Wasser löslich, MoO^3 und UO^3 sind löslich in Säuren, WO^3 nicht in diesen. Die beiden ersten sind schmelzbar. UO^3 zersetzt sich beim Erhitzen unter Ab-

gabe von Sauerstoff. Von Hydroxyden (Säuren) sind H^2MoO^4, H^2WO^4 und H^2UO^4 bekannt.

Die normalen Chromate, Molybdate und Wolframiate sind $\acute{R}^2RO^4$. Die ersteren sind mit den Sulfaten, alle aber sind (unter Umständen) unter sich isomorph. Vorherrschend ist ihre Neigung, saure Salze zu bilden, welche bei Mo und W sehr zahlreich sind. Lösliche Modifikationen der Säure und eigenthümliche Salze derselben sind bei W sicher, bei Mo noch zweifelhaft.

Dagegen ist H^2UO^4 Säure und Basis, verhält sich aber wie eine dihydrische vom zweiwerthigen Uranyl.

Die Säuren und ihre Salze werden durch reducirende Reagentien in niedere Oxyde verwandelt und hierbei tritt eine grüne Färbung (Cr, U) oder eine blaue und braune (Mo, W) ein.

Von den RO^2 ist UO^2 das Anhydrid einer dihydrischen Basis, welche grüne Salze liefert. Derselbe Charakter ist bei Mo^2O^3, Cr^2O^3 und CrO am schärfsten ausgesprochen.

Molybdate und Wolframiate liefern mit Fluorwasserstoff keine Doppelfluorüre, sondern Fluoxymolybdate und Fluoxywolframiate $\overset{\prime\prime}{R}MoO^2Fl^4$ und $\overset{\prime\prime}{R}WO^2Fl^4$, welche nicht blos mit den Fluoxyniobaten $\overset{\prime\prime}{R}NbOFl^5$ sondern auch mit den $\overset{\prime\prime}{R}rFl^6$ (r = Si, Ti, Zr, Sn) isomorph sind.

Die Trisulfide MoS^3 und WS^3 bilden als Anhydride von Sulfosäuren rothe Sulfosalze mit den basischen Sulfureten.

Die Atg. Mo : W sind = 1 : 2; Cr + W ist nahe = U. — Entsprechende Atg. haben V und Cr, Nb und Mo, Ta und W.

Wasserstoffreihe.

Platingruppe.

Pt. Pd—Jr. Rh—Os. Ru.

Vierwerthige Elemente, weil ihre höchsten Chlorstufen RCl^4 sind.

Die Chloride sind:

RCl^2	RCl^3	RCl^4	
$PtCl^2$		$PtCl^4$	
$PdCl^2$		$PdCl^4$	für sich nicht bekannt.
	$JrCl^3$	$JrCl^4$	für sich unbekannt.
$RhCl^2$	$RhCl^3$		
$OsCl^2$	$OsCl^3$	$OsCl^4$	
$RuCl^2$	$RuCl^3$	$RuCl^4$	für sich unbekannt.

Wichtiger sind die Doppelchloride, z. B. die Verbindungen mit Chlorkalium.

$2KCl + PtCl^2$ roth, leicht löslich
$2KCl + PdCl^2$ gelbgrün, löslich, rothe Lösung

$3KCl + JrCl^3$ grün, löslich
$2KCl + RhCl^3$ rosenroth, löslich
$KCl + OsCl^3$ dunkelroth, löslich
$2KCl + RuCl^3$ roth, löslich

$2KCl + PtCl^4$ gelb oder roth, fast unlöslich
$2KCl + PdCl^4$ roth, schwerlöslich
$2KCl + JrCl^4$ braunschwarz, schwerlöslich
$2KCl + OsCl^4$ dunkelroth, schwerlöslich, gelbe Lösung
$2KCl + RuCl^4$ braunroth, rosenrothe Lösung.

Die beiden ersten sind isomorph; ebenso die fünf letzten (Oktaeder).

Ebenso charakteristisch sind die Doppelcyanüre.

$2KCy + PtCy^2$ $4KCy + OsCy^2 + 3$ aq
$2KCy + PdCy^2$ $4KCy + RuCy^2 + 3$ aq
$6KCy + Jr^2Cy^6$
$6KCy + Rh^2Cy^6$

Die Salze der zweiten Reihe sind dem gelben Blutlaugensalz isomorph, die der dritten dem rothen und den analogen Salzen von Mn und Co.

Von Oxyden der Platinmetalle kennt man

RO	R^2O^3	RO^2	RO^3	RO^4
PtO		PtO^2		
PdO		PdO^2		
JrO	Jr^2O^3	JrO^2	JrO^3	
RhO (?)	Rh^2O^3	RhO^2	RhO^3 (?)	
OsO	Os^2O^3	OsO^2	OsO^3	OsO^4
RuO	Ru^2O^3	RuO^2	RuO^3	RuO^4.

Die Dioxyde sind schon Säureanhydride noch mehr die Trioxyde, von denen beim Os und Ru blos die grüne resp. gelbe Lösung des Kalisalzes bekannt ist. Sehr eigenthümlich sind die beiden RO^4 durch ihre Flüchtigkeit und ihren durchdringenden Geruch, aber nur von OsO^4 kennt man gelbe Salze.

Ferner ist das Verhalten der einzelnen Metalle zu Säuren, zu Kaliumhydroxyd und zu saurem Kalisulfat in der Glühhitze und dasjenige ihrer Oxyde beim Erhitzen und in Wasserstoff charakteristisch.

Es wurde bereits (S. 159) bemerkt, dass Pt, Jr, Os naheliegende hohe, Pd, Rh, Ru ebenso nahe halb so grosse Atg. haben, und dass auch bezüglich ihrer V. G. ein gleiches stattfindet, so dass ihre Atomvolume $= 8{,}5 - 9{,}6$ sind.

Durch das Zinn steht diese Gruppe mit der des Kohlenstoffs in Berührung. $2KCl + SnCl^4$ ist isomorph $2KCl + PtCl^4$.

Aluminiumgruppe.

Au. Jn. Ga. Al. Ce. Di. La. Y. Er.

Dreiwerthige, oder vielmehr zu 2 At. sechswerthige Elemente.

Ihre Chloride sind theils RCl^3, wie $JnCl^3$, vielleicht auch $AuCl^3$, theils R^2Cl^6, wie Al^2Cl^6. Von den übrigen wissen wir dies nicht, da sie nicht flüchtig sind.

Nur beim Gold ist Au^2O bekannt, alle aber bilden Sesquioxyde R^2O^3, deren Hydroxyde bei Au und Al schwache Säuren, vorherrschend aber Basen sind. Die Sulfate von Jn und Ga sollen Alaune bilden wie Al. Die Salze der' Cer- und Yttriummetalle sind häufig unter sich isomorph.

Nur Ce und Di bilden höhere Oxyde RO^2, aber nur CeO^2 ist sicher bekannt und Anhydrid einer Basis.

Schwefelverbindungen lassen sich auf nassem Wege nur von Au, Jn und Ga darstellen, von denen das erste ein Anhydrid einer Sulfosäure ist.

Die Unsicherheit über die Natur der Yttriummetalle und die geringen Kenntnisse vom Jn und Ga lassen noch Zweifel an manchen Atg. in dieser Gruppe.

Aluminium und Bor sind in gewissen Fällen isomorphe

Vertreter, und Thonerde und Borsäure stehen in manchen Eigenschaften einander nahe.

Baryum- und Eisengruppe.

Obwohl im Allgemeinen zweiwerthig müssen die hierher gehörigen Elemente doch in drei Untergruppen gebracht werden.

a) Kupfergruppe.

Cu. Hg. Pb.

Alle bilden Dichloride RCl^2, von denen $CuCl^2$ in der Hitze die Hälfte Chlor abgiebt, $HgCl^2$ leicht und $PbCl^2$ schwer flüchtig ist.

Nur von Cu und Hg sind Chlorüre R^2Cl^2 bekannt, welche gleichfalls flüchtig sind.

Beim Hg kennt man zwei entsprechende Jodverbindungen, bei Cu nur Cu^2J^2, bei Pb nur PbJ^2.

Von den Oxyden sind die RO hervorzuheben, Basisanhydride, welche die Hydroxyde RO^2H^2 geben; nur HgO fällt aus Salzen als Anhydrid.

Die niederen Oxyde R^2O existiren bei allen, aber nur Hg^2O ist ein Basisanhydrid. Cu^2O und Pb^2O zersetzen sich mit Oxysäuren unter Abscheidung von Metall, blos Cu^2O giebt mit einigen Säuren (schweflige, unterschweflige S.) Salze oder vielmehr Doppelsalze. Beim Kupfer ist auch Cu^4O bekannt.

Ein Dioxyd ist von Pb bekannt, sogar Verbindungen desselben mit PbO, während CuO^2 noch zweifelhaft ist.

Die Sulfurete sind R^2S und RS.

Dieser Gruppe gehört das Silber und das Thallium in gewisser Hinsicht an.

b) Eisengruppe.

Fe. Mn. Co. Ni.

Sie bilden Dichloride RCl^2, von denen die des Co und Ni schwerflüchtig sind.

Blos Fe bildet ein festes, flüchtiges Hexachlorid Fe^2Cl^6; das des Mn existirt nur vorübergehend in Lösung.

Von Oxyden kennt man

RO	R^3O^4	R^2O^3	RO^2	RO^3	R^2O^7
FeO	Fe^3O^4	Fe^2O^3		(FeO^3)	
MnO	Mn^3O^4	Mn^2O^3	MnO^2	MnO^3	Mn^2O^7
CoO	Co^3O^4	Co^2O^3	CoO^2 (?)		
NiO		Ni^2O^3			

Die Monoxyde werden durch Wasserstoff zu Metall reducirt, ausgenommen MnO. Sie haben, bis auf NiO, die Neigung, sich an der Luft zu oxydiren. Sie bilden Basen RO^2H^2, die sich in letzter Hinsicht ebenso verhalten. Aber nur die löslichen Salze des Fe theilen diese Eigenschaft.

Die Sesquioxyde sind Anhydride schwächerer Basen. Da allein dem Fe^2O^3 ein beständiges Chlorid entspricht, so entwickeln die übrigen mit Chlorwasserstoff Chlor.

Nur vom Fe^2O^3 leiten sich beständige Salze ab; Mn^2O^3 und Co^2O^3 liefern nur einzelne Salze, die öfter schon vom Wasser vollständig zersetzt werden, während von Ni^2O^3 Salze nicht bekannt sind.

Die Dioxyde sind Anhydride schwacher Säuren, namentlich MnO^2, während CoO^2 noch nicht sicher ist.

Die höchsten Oxyde von Fe und Mn sind entschiedene Säureanhydride, allein wir kennen FeO^3 und MnO^3 und die entsprechenden Säuren wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht, wohl aber Mn^2O^7, doch nicht $HMnO^4$. Wichtig ist die Isomorphie der Manganate mit den Sulfaten etc., und der Permanganate mit den Perchloraten und Perjodaten. Alle Verbindungen dieser Säuren, sind durch ihre Farbe und ihr kräftiges Oxydationsvermögen ausgezeichnet.

Die Schwefelverbindungen sind

R^2S	RS	R^2S^3	RS^2
Fe^2S	FeS	Fe^2S^3	FeS^2
Co^2S	CoS	Co^2S^3	CoS^2
	NiS		NiS^2
	MnS		MnS^2

Auf nassem Wege entstehen nur RS.

Die Atg. von Mn und Fe sind um eine Einheit verschieden; die von Ni und Co wahrscheinlich gleichfalls.

Mit diesen Elementen hat auch das Thallium in gewisser Hinsicht Aehnlichkeit.

c) Magnesiumgruppe.

Cd. Zn. Mg. Be.

Ihre Chloride sind sämmtlich RCl^2, ziemlich schwerflüchtige, sehr hygroskopische Körper.

Die Oxyde sind RO (bei Cd ist auch ein Suboxyd Cd^2O bekannt), die Hydroxyde H^2RO^2 sind Basen. Die Salze von Zn und Mg sind isomorph. Nur Cd und Zn bilden auf nassem Wege Sulfurete.

Die Zweiwerthigkeit des Be wird in letzter Zeit wieder in Zweifel gezogen, und in der That steht es in mancher Beziehung dem Al nahe.

d) Baryumgruppe.

Ba. Sr. Ca.

Auchi hre Chloride = RCl^2 sind nichtflüchtig. Ihre Oxyde sind RO und RO^2; jene (alkalische Erden) wirken auf Wasser heftig ein, indem sie die Hydroxyde H^2O^2R bilden, starke Basen, die in Wasser mehr oder minder leicht löslich sind, also stark alkalisch und ätzend wirken. Nur H^2O^2Ba zersetzt sich in der Glühhitze nicht.

Die Dioxyde RO^2 bilden mit Wasser Hydrate; mit concentrirten Säuren entwickeln sie Sauerstoff (Chlor), mit verdünnten bilden sie Wasserstoffdioxyd.

Die Existenz anderer Oxyde ist angedeutet, bedarf aber noch weiterer Versuche.

Sie bilden Mono- und Polysulfurete; jene = RS zersetzen sich in Wasser in H^2RO^2 und H^2RS^2.

Kaliumgruppe.

(H) Li. Na. K. Rb. Cs. Ag. Tl. (Am).

Einwerthige Elemente, nächst dem Wasserstoff die elektropositivsten.

a) Li. Na. K. Cs. Rb. (Am).

Alkalimetalle, zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Ihre Chloride = RCl sind in der Glühhitze mehr oder

minder flüchtig. Subchloride R^2Cl sind noch zweifelhaft. Körper wie KJ^3 sind als $KJ + J^2$ zu betrachten.

Ihre Monoxyde R^2O sind äusserst schwer darstellbar und wenig bekannt. Die Hydroxyde HRO dagegen sind sehr wichtige Körper, Alkalien, leicht löslich, stark ätzend. Durch Glühhitze werden sie nicht zersetzt.

Superoxyde sind von K und Na bekannt, doch schwer rein darstellbar und deshalb ihrer Zusammensetzung nach nicht sicher. Mit Wasser bilden sie Wasserstoffdioxyd.

Sie bilden Mono- und Polysulfurete, welche leicht löslich sind, jedoch (wenigstens die R^2S) dabei in HRO und HRS zerfallen.

Die meisten ihrer Salze sind in Wasser löslich. Das Carbonat und das Phosphat des Li erinnert durch Schwerlöslichkeit an Erdsalze.

Die Elemente selbst haben ein geringeres V. G. als Wasser (Leichtmetalle).

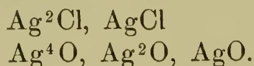
Die Atomgruppe NH^4 = Ammonium verhält sich vielfach wie die übrigen Elemente, indessen kennt man weder das Oxyd noch das Hydroxyd. Viele ihrer Verbindungen sind flüchtig.

Alle Salze der Elemente dieser Gruppe sind isomorph, und wo dies scheinbar nicht der Fall ist, liegt Heteromorphie vor.

b) Ag. Tl.

Beide nehmen unter den einwerthigen eine besondere Stelle ein.

Beim Silber haben wir

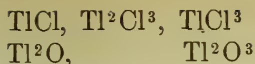

Ag^2Cl, $AgCl$
Ag^4O, Ag^2O, AgO.

Von Ag^2O ist das Hydroxyd HAgO unbekannt, vermuthlich wegen seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser.

Die Salze sind mit denen des Na und hierdurch mit den übrigen isomorph.

Aber das Ag gehört auch zur Kupfergruppe. Die Chlorüre von Cu, Hg und Ag sind analoge Verbindungen, und vielleicht ist das Mol. des letzten Ag^2Cl^2. Auch als Element steht es Cu und Pb (freilich auch dem isomorphen Au) nahe.

Vom Thallium kennt man



$TlCl$, Tl^2Cl^3, $TlCl^3$
Tl^2O, Tl^2O^3

Zu den Alkalimetallen gehört es insbesondere, weil HTlO ein Alkali ist, und die Salze isomorph denen des K etc. sind.

Seine physikalischen Eigenschaften, die Schwerlöslichkeit des Chlorürs, die Unlöslichkeit vieler Salze, die Reduktion derselben durch Zn etc. stellen es in die Kupfergruppe. Dagegen die Existenz des höchsten Chlorids und Oxyds und die Salze des letzteren, das Verhalten zur Ueberjodsäure reihen es dem Mn, Fe etc., d. h. der Eisengruppe an.

Organische Verbindungen.

Die feste Masse des Pflanzen- und Thierkörpers besteht aus einzelnen chemischen Verbindungen, organischen Verbindungen, welche, durch den Lebensprozess gebildet, im Laufe desselben theilweise wieder verändert und in neue Verbindungen verwandelt werden. Die wesentlichsten und wichtigsten dieser Verbindungen sind im lebenden Organismus von Wasser durchdrungen oder in Wasser aufgelöst und haben eine besondere Struktur, welche in ihrer einfachsten Form in der Zelle auftritt.

Die Untersuchung der Struktur, der Veränderungen und der Funktionen der einzelnen Verbindungen im Organismus ist Gegenstand der Physiologie. Die Chemie untersucht sie, getrennt vom Organismus, auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff. Wasserstoff und Sauerstoff sind in der Regel, Stickstoff ist häufig vorhanden, Schwefel und Phosphor sind selten. Von allen diesen Elementen kann eins oder das andere fehlen, nur der Kohlenstoff ist in allen vorhanden.

Aus diesen im lebenden Thier- und Pflanzenorganismus sogenannten primären Verbindungen lassen sich durch die Wirkung der Wärme und durch Behandlung mit unorganischen Verbindungen noch weit mehr Körper darstellen, welche man gleichfalls als organische Verbindungen bezeichnet und in deren Zusammensetzung alle übrigen Elemente möglicherweise eingehen können.

Hiernach sind organische Verbindungen überhaupt Kohlen-

stoffverbindungen; ihre Zusammenstellung in einem besonderen Gebiet, der organischen Chemie, ist nicht nothwendig, wohl aber zweckmässig.

Es ist gelungen, eine grössere Zahl primärer Verbindungen durch Synthese künstlich darzustellen. Dieses wichtige Gebiet wurde zuerst von Wöhler betreten, dem es 1828 gelang, den Harnstoff künstlich darzustellen.

Die ungemein grosse Zahl der organischen Verbindungen aus wenigen Elementen erklärt man dadurch, dass in ihnen Atomgruppen enthalten seien, welche sich ebenso verhalten, wie in den unorganischen Verbindungen die Elemente selbst, und nennt diese Gruppen zusammengesetzte Radikale.

Weil 1 At. Kohlenstoff sich höchstens mit 4 At. Wasserstoff (zu Sumpfgas) verbindet, nennt man den Kohlenstoff ein vierwerthiges Element, und CH^4 einen gesättigten Kohlenwasserstoff. Die wasserstoffärmeren Verbindungen CH^3, CH^2, CH, welche man als ungesättigte bezeichnet, nehmen leicht Wasserstoff auf, um sich in CH^4 zu verwandeln. Man nennt sie demnach Radikale und zwar CH^3 ein einwerthiges, CH^2 ein zweiwerthiges, CH ein dreiwerthiges Radikal.

An Stelle von Wasserstoff kann aber auch ein anderes einwerthiges Element z. B. Chlor treten. So wird aus dem Radikal CH^3 = Methyl die Verbindung CH^3Cl = Methylchlorid.

Ebenso kann man sich vorstellen, dass die Gruppe CH^3 selbst, weil sie einwerthig ist, die Stelle von 1 At. Wasserstoff einnehmen könne. Wenn z. B. das zweiwerthige Radikal CH^2 sich mit CH^3 vereinigt, muss eine einwerthige Gruppe C^2H^5 = Aethyl daraus hervorgehen. Oder wenn im Ammoniak an Stelle von 1 At. Wasserstoff die Gruppe CH^3 steht, und so $N\left\{\begin{matrix} H^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right.$ = Methylamin sich bildet.

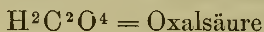
Soll aber in einem Radikal an Stelle eines Wasserstoffatoms das zweiwerthige Sauerstoffatom treten, so muss dieses an ein Wasserstoffatom gebunden sein (OH als einwerthiges Radikal = Hydroxyl). So wird $CH^3 . OH$ = Methylhydroxyd (Methylalkohol, Holzgeist).

Indem auf solche Art aus einfach zusammengesetzten Verbindungen wie CH^4, NH^3 sich andere ableiten lassen, bezeichnet man letztere als Abkömmlinge oder Derivate von jenen.

Ist von einem der Elemente mehr als ein At. in einer organischen Verbindung enthalten, so haben die einzelnen At. desselben häufig eine verschiedene Funktion. Dies ergiebt sich z. B. bezüglich des Wasserstoffs in organischen Säuren.



H^2CO^2 = Ameisensäure



$H^2C^2O^4$ = Oxalsäure



$H^4C^2O^2$ = Essigsäure.

Bei Bildung der normalen Salze der Ameisensäure wird 1 At. H durch Metall ersetzt; bei der Oxalsäure werden beide At. H ersetzt, bei der Essigsäure wiederum nur 1 At.

Dieser Umstand ist von grösster Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution einer organischen Verbindung.

Gruppirung der organischen Verbindungen.

Die Kenntniss einer organischen Verbindung setzt zunächst die ihrer Elementarzusammensetzung vorauf, welche durch die sogenannte Elementaranalyse gefunden wird. Hierdurch erfährt man die relative Zahl der Atome in der Verbindung.

Die absolute Zahl derselben oder das Mol. G. wird bei flüchtigen durch Bestimmung ihres Gas-V. G. (Dampfdichte) erhalten.

Trägt die Verbindung den Charakter einer Säure an sich, so giebt die Analyse eines Salzes, welches man als ein normales ansieht, Aufschluss über ihr Mol. G. — Aehnlich ist das Verfahren bei Verbindungen von basischem Charakter.

Eine durchgängige systematische Anordnung der organischen Verbindungen ist zur Zeit noch nicht möglich, weil unsere Kenntniss von vielen noch mangelhaft ist. Wohl aber kann man bestimmte Gruppen aufstellen, deren Glieder ein analoges chemisches Verhalten zeigen. Einige der wichtigsten dieser Gruppen mögen hier vorläufig erläutert werden.

Alkohole. Eine Reihe von Körpern, welche man sich entstanden denkt dadurch, dass in einem Kohlenwasserstoff ein, zwei oder drei At. Wasserstoff durch ein, zwei oder drei Gruppen OH (Hydroxyl) ersetzt sind. Danach giebt es monohydrische, dihydrische und trihydrische Alkohole.

Monohydrische Alkohole sind z. B.

Methylalkohol (Holzgeist)	$CH^3 \cdot OH$	aus CH^4
Aethylalkohol (gewöhnl. Alkoh.)	$C^2H^5 \cdot OH$	aus C^2H^6
Propylalkohol	$C^3H^7 \cdot OH$	aus C^3H^8
Butylalkohol	$C^4H^9 \cdot OH$	aus C^4H^{10}
Amylalkohol	$C^5H^{11} \cdot OH$	aus C^5H^{12}

Dihydrische Alkohole oder Glykole sind z. B

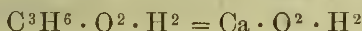
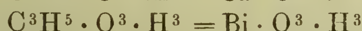
Aethylenglykol $C^2H^4 \cdot (OH)^2$ aus C^2H^6
Propylenglykol $C^3H^6 \cdot (OH)^2$ aus C^3H^8.

Trihydrische Alkohole. Z. B.

Glycerin $C^3H^5 \cdot (OH)^3$ aus C^3H^8.

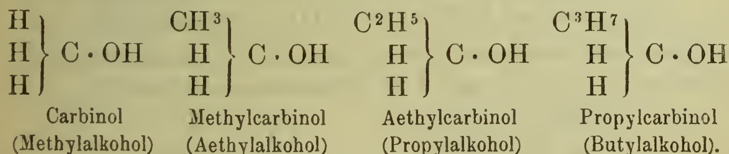
Sie leiten sich also aus Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n+2} (Sumpfgasreihe) ab.

Die Alkohole verhalten sich wie unorganische Hydroxyde


$$C^3H^7 \cdot O \cdot H = K \cdot O \cdot H$$

$$C^3H^6 \cdot O^2 \cdot H^2 = Ca \cdot O^2 \cdot H^2$$

$$C^3H^5 \cdot O^3 \cdot H^3 = Bi \cdot O^3 \cdot H^3$$

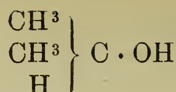
und dies zeigt sich darin, dass K oder Na die Stelle des H (im OH) einnehmen können.

Eine sehr verbreitete Ansicht leitet die Alkohole von dem Methylalkohol = Carbinol ab, in welchem 1 At. Wasserstoff des Methyls durch einen Kohlenwasserstoff (Alkoholradikal) ersetzt ist. Z. B.

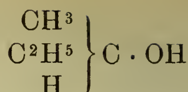


Carbinol (Methylalkohol) — Methylcarbinol (Aethylalkohol) — Aethylcarbinol (Propylalkohol) — Propylcarbinol (Butylalkohol).

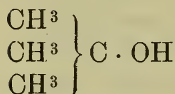
Von den eigentlichen oder primären Alkoholen unterscheidet man sekundäre und tertiäre Alkohole, indem man entweder annimmt, OH stehe an Stelle eines At. H von CH^3 in den ersten, von CH^2 in den zweiten und von CH in den dritten. Oder indem man sich vorstellt, in dem Methyl des Methylalkohols (Carbinols) seien 2 At. H in den sekundären, oder 3 At. H in den tertiären Alkoholen ersetzt.



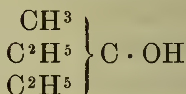
Dimethylcarbinol
(Sek. Propylalk.)



Methyl-Aethylcarbinol
(Sek. Butylalk.)

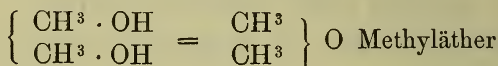


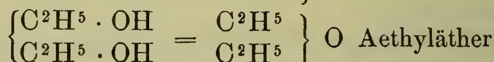
Trimethylcarbinol
(Tert. Butylalk.)



Methyl-Diäthylcarbinol
(Tert. Hexyl- oder Caproyl-
alkohol)

Aether entstehen aus Alkoholen durch Austreten von Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser. Z. B.

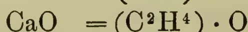






Die Aether verhalten sich zu den Alkoholen wie die Basisanhydride zu den Basen.



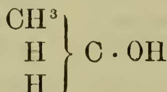


Aldehyde entstehen durch Oxydation von Alkoholen durch Entziehung von 2 At. Wasserstoff. Z. B.

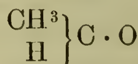




Man kann annehmen, dass sie aus CO (Kohlensäureradikal), gebunden an 1 At. H und 1 At. Alkoholradikal bestehen.



Alkohol



Aldehyd

Sie haben ein grosses Bestreben, sich durch Oxydation in entsprechende Säuren zu verwandeln und wirken deshalb reducirend, z. B. auf Silbersalze.

Ketone sind Körper ähnlicher Art, in welchen CO an zwei Alkoholradikale gebunden ist.



Aromatische Verbindungen, Alkaloide, Glukoside, Kohlenhydrate s. weiterhin.

Fettsäuren nennt man eine Reihe homologer Säuren $C^nH^{2n}O^2$, welche durch Oxydation der Alkohole $C^nH^{2n+2}O$ entstehen. Z. B.

Ameisensäure	CH^2O^2	aus	CH^4O	(Methylalkohol)
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	„	C^2H^6O	(Aethylalkohol)
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	„	C^3H^8O	(Propylalkohol)

Sie heissen Fettsäuren, weil die Glieder von hohem Kohlenstoffgehalt, wie z. B. die Stearinsäure $C^{18}H^{36}O^2$, bei Zersetzung der Fette, gewöhnlich neben Glycerin, zum Vorschein kommen.

Isomerie.

Isomere Verbindungen haben gleiche Elementarzusammensetzung, gleiches Molekulargewicht, aber verschiedene Eigenschaften. Die Ursache liegt in ihrer verschiedenen Constitution und diese wird aus dem chemischen Verhalten der betreffenden Körper mit mehr oder minder grosser Wahrscheinlichkeit abgeleitet.

So giebt es zwei Flüssigkeiten, beide C^3H^8O; die eine siedet bei 98°, sie heisst Propylalkohol; die andere siedet bei 83° und heisst Isopropylalkohol. Bei der Oxydation liefert jene zuerst Propylaldehyd C^3H^6O und dann Propionsäure $C^3H^6O^2$, diese giebt zuerst Aceton C^3H^6O (isomer dem Propylaldehyd), dann Essigsäure und Kohlensäure. Danach hat man die Constitution beider Alkohole so aufgefasst:

Propylalkohol $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot OH$

Isopropylalkohol $CH^3 \cdot CH \cdot OH \cdot CH^3$

Oder auch:

Propylalkohol $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right\} C \cdot OH$

Isopropylalkohol $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right\} C \cdot OH$

und ihre ersten Oxydationsprodukte:

Propylaldehyd $CH^3 \cdot CH^2 \cdot C \cdot OH$ oder $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} C \cdot O$

Aceton $CH^3 \cdot CO \cdot CH^3$ oder $\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} CO$

Der Propylalkohol gehört zu den primären Alkoholen, welche Aldehyde, der Isopropylalkohol zu den sekundären, welche Ketone liefern.

Während im gegebenen Fall nur zwei Isomeren möglich sind, steigt deren Zahl mit der Zunahme des Kohlenstoffs, und ihre Existenz lässt sich oft voraussehen, ehe der Versuch sie liefert. In diesem Gebiet haben die theoretischen Ansichten über die Constitution oftmals durch die Thatsachen ihre Bestätigung gefunden.

Substitutionsprodukte.

Bei chemischen Umsetzungen tritt an die Stelle eines Körpers (Elements oder Radikals) eine aequivalente (gleichwerthige) Menge eines anderen.

In den organischen Verbindungen tritt z. B. die Gruppe CH^3 (Methyl) sehr oft an die Stelle eines At. H. Manche Chemiker stellen sogar das Methyl an die Spitze und nehmen an, es vertrete nicht blos Wasserstoff an sich, sondern auch den H des Methyls selbst, des CH^2 (Methylens) und des CH (Methins), wodurch eine grosse Zahl von Körpern zu Substitutionsprodukten des Methyls wird.

Gewöhnlich wird aber dieser Name blos solchen Körpern gegeben, in denen der Wasserstoff einer Verbindung durch einen Salzbildner oder die Nitrogruppe NO^2 ersetzt ist (Nitroverbindungen). Z. B.

Essigsäure	$C^2H^4O^2$
Monochloressigsäure	$C^2H^3ClO^2$
Dichloressigsäure	$C^2H^2Cl^2O^2$
Trichloressigsäure	$C^2HCl^3O^2$

Oder:

Phenol	C^6H^6O
Nitrophenol	$C^6H^5 \cdot NO^2 . O$
Dinitrophenol	$C^6H^4 \cdot (NO^2)^2 \cdot O$
Trinitrophenol	$C^6H^3 \cdot (NO^2)^3 \cdot O$

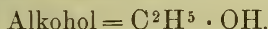
Formeln.

Drückt man lediglich die relative und absolute Zahl der Atome im Mol. der Verbindung aus, so geschieht es durch eine empirische Formel. Z. B.



$$\text{Alkohol} = C^2H^6O$$

Soll die Constitution in der Formel zum Ausdruck gebracht werden, so geschieht dies durch eine rationelle oder Constitutionsformel.



$$\text{Alkohol} = C^2H^5 \cdot OH.$$

Oft wird diese noch aufgelöst (und dann wohl Strukturformel genannt).



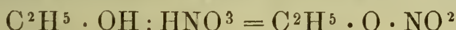
$$\text{Alkohol} = CH^3 \cdot CH^2 \cdot OH.$$

Im Nachfolgenden sind, dem Zweck des Buches gemäss, in der Regel nur die empirischen Formeln angegeben.

Alkohole. Aether. Säuren.

Die Begriffe wurden im früheren erklärt.

Durch Einwirkung einer Säure auf einen Alkohol entsteht ein zusammengesetzter Aether (Ester), indem, gerade wie bei der Einwirkung einer Säure, das Säureradikal an die Stelle von Wasserstoff tritt und Wasser sich bildet. Z. B.



$$C^2H^5 \cdot OH : HNO^3 = C^2H^5 \cdot O \cdot NO^2$$

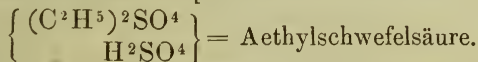
Aethylalkohol — Salpetersaures Aethyl.

Diese Verbindungen werden durch starke Basen zersetzt, wobei der Alkohol wieder entsteht, analog dem Verhalten von Salzen. Z. B.



$$C^2H^5 \cdot O \cdot NO^2 : KOH = C^2H^5 \cdot OH ; KNO^3$$

Den sauren Salzen entsprechen die Aethersäuren. Z. B.



$$\left\{ \begin{array}{r} (C^2H^5)^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{array} \right\} = \text{Aethylschwefelsäure.}$$

Mit Basen gesättigt, liefern sie Salze (Doppelsalze). Z. B.



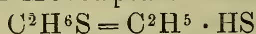
$$\left\{ \begin{array}{r} (C^2H^5)^2SO^4 \\ K^2SO^4 \end{array} \right\} \text{Aethylschwefels. Kali}$$

Durch die Einwirkung der Salzbildner entstehen aus den Alkoholen, Aethern und ihren Radikalen Abkömmlinge, Halogenderivate, wie schon S. 122 beim Sumpfgas und Aethylen angeführt wurde.

Aus der Oxydation der Alkohole gehen Säuren hervor, indem 2 At. Wasserstoff entfernt werden, und 1 At. Sauerstoff hinzutritt.

Die Mol. der Alkohole und der entsprechenden Säuren enthalten also dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen.

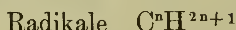
Tritt in einem Alkohol Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs, so entsteht ein Mercaptan. Z. B.

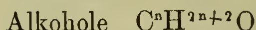

$$C^2H^6S = C^2H^5 \cdot HS$$

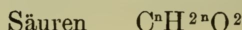
Aethylmercaptan.

Monohydrische Alkohole und Säuren.

Allgemeine Formeln der


Radikale C^nH^{2n+1}

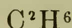

Alkohole $C^nH^{2n+2}O$


Säuren $C^nH^{2n}O^2$

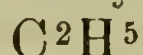
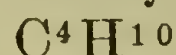
(Fettsäuren)

Aus den Alkoholen gehen durch Verlust des Sauerstoffs, oder aus den Radikalen durch Hinzutreten von Wasserstoff die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} (gesättigte Kohlenwasserstoffe) hervor, deren einfachster das Sumpfgas CH^4 = Methan ist.

Die Radikale selbst verhalten sich wie Elementaratome, deshalb erhält man bei ihrer Abscheidung Polymeren von dem doppelten Atg. Z. B.


CH^3 
C^2H^6

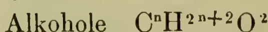
Methyl Dimethyl


C^2H^5 
C^4H^{10}

Aethyl Diäthyl.

Dihydrische Alkohole und Säuren.


Radikale C^nH^{2n}


Alkohole $C^nH^{2n+2}O^2$


Säuren $C^nH^{2n}O^3$

Ihnen entsprechen dieselben gesättigten Kohlenwasserstoffe. Aus der Oxydation der Alkohole entstehen aber hier mitunter mehrere Säuren.

So entstehen aus dem Aethylenalkohol (Glykol) $C^2H^6O^2$, je nachdem 2 oder 4 At. Sauerstoff auf ihn wirken.


Glykolsäure $C^2H^4O^3$


Oxalsäure $C^2H^2O^4$

Methyl.
CH^3.

Bei der Elektrolyse von essigsaurem Kali oder beim Erhitzen von Jodmethyl mit Zink auf 150° entwickelt sich ein geruchloses, mit nichtleuchtender Flamme brennendes, in Wasser wenig lösliches Gas vom V. G. 15, welches *Methyl* (Dimethyl) C^2H^6 ist.

Methan (Methylwasserstoff) CH^4 ist das Sumpfgas, dessen Reindarstellung aus Zinkmethyl und dessen Eigenschaften schon (S. 121) angegeben sind.

Methylalkohol CH^4O, gewöhnlich *Holzgeist* genannt, bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und wird aus dem Holzessig abgeschieden. Dem gewöhnlichen Alkohol ähnlich riechende Flüssigkeit, V. G. 0,814 bei 0°, bei 66° siedend, in Wasser leicht löslich, mit blauer Flamme brennend. Er dient zur Darstellung von Anilinfarben und von Firnissen.

Methyläther $(CH^3)^2O$ entsteht durch Erhitzen des vorigen mit Schwefelsäure und ist bei gewöhnlicher T. gasförmig.

Chlormethyl CH^3Cl durch Erhitzen von Methylalkohol mit Chlorwasserstoffsäure, ist ebenfalls gasförmig.

Jodmethyl CH^3J, aus Methylalkohol, Jod und Phosphor. Flüssig, V. G. 2,2, Sied. 43°.

Chlorsubstitutionsprodukte des Methans. Durch die Einwirkung des Chlors entstehen aus CH^4

CH^3Cl	Methylchlorid
CH^2Cl^2	Methylenchlorid
$CHCl^3$	Chloroform
CCl^4	Kohlenstofftetrachlorid.

Unter ihnen ist das *Chloroform* am wichtigsten, welches durch Destillation einer Chlorkalklösung mit gewöhnlichem (Aethyl-)Alkohol bereitet wird. Flüssig, ätherisch riechend, V. G. 1,525, Sied. 63°, unlöslich in Wasser, löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze etc. Wird von Kalium nicht angegriffen, von Kaliumhydroxyd aber zersetzt:



$$CHCl^3 : 4KHO = KCHO^2 ; 3KCl ; 2H^2O$$

Ameisens. Kali

Chloroformdampf wirkt betäubend, dient daher zur Narkose bei chirurgischen Operationen.

Ameisensäure H^2CO^2 ist das Oxydationsprodukt des Methylalkohols, aus welchem sie mittelst Platinschwarz, durch Chromsäure etc. erhalten wird. Durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure, aus Chloroform u. s. w. lässt sie sich darstellen, in den Ameisen und Brennnesseln wird sie durch den Lebensprozess erzeugt. Von hohem Interesse ist ihre künstliche Bildung aus Kohlenoxyd und Kaliumhydroxyd oder aus Kohlensäure und Kalium.

Die aus dem Bleisalz und Schwefelwasserstoff dargestellte reine Säure riecht stechend, wird bei 0° fest, hat ein V. G. = 1,23, siedet bei 100° und ist monohydrisch. Ihre Salze $\acute{R}HCO^2$ oder $\H{R}H^2C^2O^4$ sind löslich und krystallisiren gut. Die Säure reducirt Silber- und Quecksilbersalze; die Salze werden, gleich der Säure selbst, durch Schwefelsäure unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasser zersetzt.

Wenn der Dampf des Methylalkohols und Luft mit einer heissen Platinspirale in Berührung kommt, so erglüht diese und es bildet sich gasförmiges Formaldehyd H^2CO, welches dann in eine polymere Modifikation von dem dreifachen Mol. G. übergeht.

Aethyl.
C^2H^5.

Durch Erhitzen von Jodäthyl mit Zink auf 150^c bildet sich ein condensirbares in Wasser wenig lösliches Gas. Es ist das freie Aethyl (Diäthyl) C^4H^{10}, denn sein V. G. ist 29.

Aethan, (Aethylwasserstoff) C^2H^6, aus Zinkäthyl und Wasser, ist mit dem Methyl (Dimethyl) ident oder isomer.

Aethylalkohol O^2H^6O, eine der wichtigsten chemischen Verbindungen, gewöhnlich Alkohol (Weingeist), entsteht durch Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten neben Kohlensäure. Der Körper, welcher die Gährung bewirkt, heisst ein Ferment. So ist im Saft der Weintrauben ein Stoff enthalten, welcher durch den atmosphärischen Sauerstoff zu einem Ferment wird, und den Zucker des Safts in Gährung bringt, woraus der Wein hervorgeht. Sehr wichtige Gährungsprodukte sind Bier und Branntwein. Werden Gersten- oder Weizenkörner durch Wasser

und Wärme zum Keimen gebracht, in Malz verwandelt, so ist aus ihrer Stärke Gummi und Zucker geworden. Ein heisser Malzauszug, Würze oder Maische genannt, liefert, mit Hopfen gekocht und durch Hefe in Gährung versetzt, das Bier, in welchem Alkohol, Zucker, Gummi, Hopfenbitter und Kohlensäure wesentlich sind. Wird die Maische an und für sich durch Hefe in Gährung gebracht und nach Vollendung derselben der Destillation unterworfen, so geht ein wasserhaltiger Alkohol (Branntwein) über.

Der stickstoffhaltige Körper (Diastase), welcher in den Getreidekörnern die Stärke in Zucker verwandelt, fehlt den Kartoffeln, welche deshalb nur mittelst Malz zur Bereitung von Bier oder Branntwein verwandelt werden können.

Der gährungsfähige Zucker ist der Traubenzucker. Die Hefe ist ein pflanzlicher, lebender Organismus, welcher Stickstoff enthält, aber ihre Wirkung zu erklären, ist trotz vieler Versuche noch nicht vollständig geglückt.



$$C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^6O\ ;\ 2CO^2$$

Traubenzucker — Alkohol — Kohlensäure

Daneben bilden sich gewisse Mengen Amylalkohol, Glycerin und Bernsteinsäure.

Durch verbesserte Apparate ist es gelungen, einen so starken Branntwein durch Destillation zu gewinnen, dass er nur noch 10 pCt. Wasser enthält (90 procentigen Alkohol). Indem man einen solchen mit gebranntem Kalk behandelt und destillirt, erhält man den reinen wasserfreien (absoluten) Alkohol.

Der Alkoholgehalt der Biere (2—5 pCt.) und der Weine (8—12 pCt.) wird mitunter durch Zusatz von jenem erhöht. Branntwein enthält 20—40 pCt.

Unter den Eigenschaften sind Geruch, Geschmack und berauschende Wirkung allbekannt; reiner Alkohol wirkt unter Umständen tödtlich. V. G. bei 0° = 0,81, bei 15° = 0,795. Siedep. 78°. Gas-V. G. = 23. Er brennt mit nichtleuchtender Flamme.

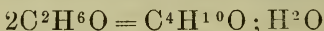
Beim Mischen mit Wasser wird Wärme frei und es tritt eine Verdichtung ein, welche bei dem Mol. Verh. 1 : 3 = 46 : 54 Gewichtsprozenten oder 55 : 45 Volproz. = 96 Vol. am stärksten ist. Um die Stärke (den wahren Gehalt an Alkohol)

eines wässrigen zu bestimmen, dienen Senkwagen (Alkoholometer), welche den Gehalt in Gewichtsproz. (A. nach Richter) oder gewöhnlich, da er im Handel gemessen wird, nach Volumproz. (A. nach Tralles) angeben.

Alkohol löst Jod (Schwefel, Phosphor), Kaliumhydroxyd, manche Salze, viele organische Verbindungen. Er ist wissenschaftlich und technisch von gleich grosser Wichtigkeit.

Aethyläther $C^4H^{10}O$, gewöhnlich Aether (Schwefeläther) genannt, wird erhalten, indem man ein Gemisch von Alkohol, Schwefelsäure und Wasser, welches bei 140° siedet, bis zu diesem Punkt erhitzt, und beständig Alkohol nachfliessen lässt. Dann destilliren Aether und Wasser über. Er muss dann noch gereinigt werden.

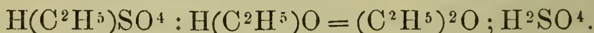
Das Endresultat lässt sich sehr einfach ausdrücken:



$$2C^2H^6O = C^4H^{10}O \,;\, H^2O$$

gleichwie durch ein Uebermaass von Schwefelsäure die Zersetzung in Aethylen und Wasser erfolgt (S. 122).

Allein beim Mischen von Alkohol mit Schwefelsäure tritt eine chemische Wirkung ein, es bildet sich Aetherschwefelsäure, $H(C^2H^5)SO^4$, und diese zersetzt sich mit Alkohol in Aether und Wasser, während die freiwerdende Schwefelsäure fortdauernd jene wieder bildet, die dann immer wieder in gleicher Art zersetzt wird.



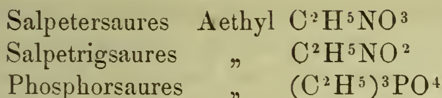
$$H(C^2H^5)SO^4 : H(C^2H^5)O = (C^2H^5)^2O \,;\, H^2SO^4.$$

Der Aether ist dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. V. G. 0,736 bei 0°, Sied. 35°, Gas-V. G. = 37. Er löst sich in 9 Th. Wasser, während 1 Th. Wasser 36 Th. Aether löst. Er brennt mit schwach leuchtender Flamme, und sein Dampf, welcher, mit Luft gemengt, ein Knallgas darstellt, ist sehr leicht entzündlich.

Er dient als Arzneimittel und dem Chemiker als Lösungsmittel vieler organischer Verbindungen. Eine Lösung von Schiessbaumwolle in Aether ist das Collodium der Photographen.

Aetherschwefelsäure $H(C^2H^5)SO^4$, deren Bildung oben erwähnt wurde, wird aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure erhalten. Dieses Salz aber gewinnt man durch Sättigen der Mischung von Alkohol und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, wodurch krystallisirter ätherschwefelsaurer Baryt $Ba(C^2H^5)^2S^2O^8$ entsteht. Alle Salze der Säure sind löslich.

Zusammengesetzte Aether sind in grösserer Zahl bekannt. Wir nennen beispielsweise

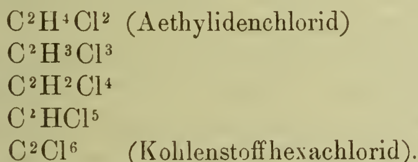


Salpetersaures	Aethyl	$C^2H^5NO^3$
Salpetrigsaures	„	$C^2H^5NO^2$
Phosphorsaures	„	$(C^2H^5)^3PO^4$

Schwefeläthyl $(C^2H^5)^2S$ entsteht aus Aethylchlorid und Schwefelkalium. Ebenso aus ätherschwefelsaurem Kali und Kaliumhydrosulfür das Aethylhydrosulfür (Aethylmercaptan) $K(C^2H^5)S$. Beide sind flüchtige Flüssigkeiten von widerlichem Geruch.

Aethylchlorid C^2H^5Cl. Man sättigt Alkohol mit Chlorwasserstoffgas und destillirt. Flüssig, von angenehmem Geruch, V. G. = 0,9, Siedep. 12°, also in Sommerwärme gasförmig.

Chlorsubstitutionsprodukte. Durch Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl entstehen

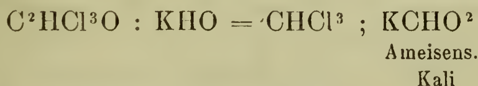


$C^2H^4Cl^2$ (Aethylidenchlorid)
$C^2H^3Cl^3$
$C^2H^2Cl^4$
C^2HCl^5
C^2Cl^6 (Kohlenstoffhexachlorid).

Isomer dem ersten Produkt ist das aus Aethylen und Chlor direkt entstehende Aethylenchlorid (Oel des ölbildenden Gases, S. 122).

Die Wirkung des Chlors auf Alkohol ist eine complicirte. Das Hauptprodukt ist Chloral, daneben aber werden Chloräthyl, essigsaures Aethyl etc. gebildet.

Chloral $C\ HCl^2O$, flüssig, von heftigem Geruch, V. G. 1,5, Sied. 94°, in Wasser löslich. Bildet mit 1 Mol. Wasser das krystallisirende Chloralhydrat, welches als Hypnoticum (schlafbeförderndes Mittet) viel gebraucht wird. Durch starke Basen werden beide in Chloroform und Ameisensäure zersetzt.



$$C^2HCl^3O : KHO = CHCl^3 ; \underset{\text{Ameisens. Kali}}{KCHO^2}$$

Das Chloral gilt als Trichloraldehyd.

Metalläthylverbindungen. — Man kennt deren eine ganze Reihe, meist flüchtige, starkriechende, z. Th. selbstentzündliche Flüssigkeiten. So z. B. Zinkäthyl $Zn(C^2H^5)^2$, An-

timonäthyl $Sb(C^2H^5)^3$, Zinnäthyl $Sn(C^2H^5)^4$ u. s. w. Ihnen reihen sich Boräthyl und Siliciumäthyl an.

Essigsäure, $C^2H^4O^2$, das Oxydationsprodukt des Aethylalkohols, eine der wichtigsten organischen Säuren.

Kommt Alkohol oder sein Dampf in der Luft mit Platinschwarz in Berührung, so wird er unter Erglühen des letzteren sofort zu Essigsäure (S. 157).

Wenn 10procentiger Alkohol in Fässern, welche den Zutritt der Luft gestatten, über Holzspähne tropft, so wird er in verdünnte Essigsäure verwandelt (Schnellessigfabrikation). Wein und Bier werden an der Luft sauer, d. h. ihr Alkohol wird zu Essigsäure.

Bei der trocknen Destillation des Holzes bildet sich Holzessig (S. 130), aus welchem man Essigsäure darstellt.

Reine Essigsäure erhält man durch Erhitzen von wasserfreiem essigsaurem Natron oder Blei mit Schwefelsäure (oder saurem schwefelsaurem Kali.

Sie ist flüssig, sehr sauer und ätzend, krystallisirt beim Abkühlen (Eisessig), schmilzt bei 17°, hat flüssig ein V. G. = 1,063, siedet bei 119° und hat ein Gas-V. G. = 30. Mit Wasser mischt sie sich unter Verdichtung, und zwar ist diese am stärksten bei dem Verhältniss von je 1 Mol. beider Körper ($3\frac{1}{3}$ Th. Säure gegen 1 Th. Wasser oder 77 pCt. Säure). Das dabei entstehende Hydrat hat ein V. G. von 1,07. Verdünntere Säure ist wieder leichter, und eine solche von 54 pCt. hat die Dichte der reinen Säure. Gewöhnlicher Essig enthält nur 3—10 pCt.

Reine Essigsäure löst Citronenöl in jedem Verhältniss. Eisessig schmilzt um so leichter, je wasserhaltiger er ist, so dass die T. ein Mittel der Prüfung abgeben kann. Die Stärke der käuflichen Säure oder des Essigs bestimmt man volumetrisch aus der Menge Natron, welche sie sättigt.

Essigsäure ist monohydrisch, $H \cdot C^2H^3O^2$ oder $C^2H^3O \cdot OH$, gewöhnlich denkt man sie sich als $CH^3 \cdot CO \cdot OH$, während Ameisensäure $H \cdot CO \cdot OH$ und Kohlensäure $OH \cdot CO \cdot OH$ sind.

Die normalen essigsauren Salze sind also $\overset{\prime}{R}C^2H^3O^2 = \overset{\prime\prime}{R}C^4H^6O^4$. Sie sind fast alle leicht löslich, und geben beim Erhitzen Essigsäure, Aceton etc., während ein Carbonat gemengt mit Kohle (selbst Oxyd oder Metall) zurückbleibt.

Eines der wichtigsten ist das essigsaure Blei, $PbC^4H^6O^4$, mit 3 aq als Bleizucker krystallisirend. Es wird durch Kochen von Essig mit Bleiglätten dargestellt und schmeckt süsslich.

Durch Anwendung von überschüssigem Bleioxyd entsteht eine alkalische Auflösung eines basischen Salzes (Bleiessig).

Aus Bleizucker und schwefelsaurer Thonerde (oder Alaun) bereitet man essigsaure Thonerde, ein wichtiges Beizmittel in der Färberei und dem Zeugdruck.

Grünspan ist ein basisch essigsaures Kupfer oder ein Gemenge von mehreren basischen Salzen, welches durch Behandlung von Kupferblechen mit in Essig getränkten Tüchern oder mit Weintrestern erhalten wird. Durch Lösen in Essigsäure erhält man daraus das normale Salz in grünen Krystallen mit 1 Mol., oder in blauen mit 5 Mol. Wasser. Kocht man arsenige Säure mit Wasser, Grünspan und Essigsäure, so schlägt sich arsenig-essigsaures Kupfer als schön grünes Pulver nieder, Schweinfurter Grün genannt, früher als Farbe benutzt, seiner giftigen Eigenschaften wegen aber jetzt mit Recht ausser Gebrauch.

Essigsaures Aethyl (Essigäther) $C^2H^5 \cdot C^2H^3O^2$, flüssig, von angenehmem Geruch, V. G. 0,9, Sied. 74°, wird durch Destillation von einem essigsauren Salz mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Setzt sich durch Wasser, viel schneller durch Alkalien in Essigsäure und Alkohol um.

Essigsäureanhydrid $(C^2H^3O)^2O$. Beim Erhitzen von Essigsäure mit Phosphortrichlorid entsteht Acetylchlorid C^2H^3OCl, und aus diesem und essigsaurem Natron erhält man das Anhydrid, eine Flüssigkeit vom Geruch und der Dichte der Säure aber bei 138° siedend, in Wasser sich nach und nach zu Essigsäure auflösend.

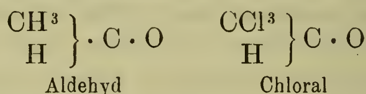
Chloressigsäure. Durch passende Behandlung mit Chlor werden in der Essigsäure ein, zwei oder drei At. Wasserstoff ersetzt und Mono-, Di-, Trichloressigsäure, diese = $C^2Cl^3O \cdot OH$ gebildet. Durch Wasserstoff wird daraus Essigsäure, durch Ammoniak Chloroform und Kohlensäure.

Aldehyd (Aethylaldehyd) C^2H^4O entsteht durch die Wirkung von O auf Alkohol unter Austreten von 2H als Wasser, lässt sich daher auf verschiedene Art gewinnen. So z. B. durch Destillation von Alkohol mit Chromsäure oder mit

Braunstein und Schwefelsäure. Flüssig, von heftigem Geruch, V. G. 0,8, schon bei 22° siedend, in Wasser löslich, mit Ammoniak eine krystallisirende riechende Verbindung bildend. Vom Aldehyd kennt man eine polymere flüssige Modifikation vom dreifachen Mol. G., Paraldehyd, und ein festes Metaldehyd.

Das Aldehyd oxydirt sich schon an der Luft zu Essigsäure, deshalb wirkt es reducirend, z. B. auf Silbersalze. Mit zweifach schwefligsaurem Alkali bildet es eine schwer lösliche Verbindung. Diese beiden Eigenschaften charakterisiren die Aldehyde überhaupt.

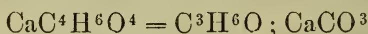
Die Beziehungen zwischen Alkohol, Aldehyd und Chloral (Vgl. S. 258 und 267) sind



$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\right\}\cdot C\cdot O \qquad \left.\begin{matrix} CCl^3 \\ H \end{matrix}\right\} C\cdot O$$

Aldehyd — Chloral

Aceton C^3H^6O, das Keton der Aethylreihe, bildet sich bei der Destillation essigsaurer Salze, des Holzes, Zuckers u. s. w. Man destillirt essigsauren Kalk,



$$CaC^4H^6O^4 = C^3H^6O ; CaCO^3$$

Freilich entstehen dabei Nebenprodukte. Flüssig, von angenehmem Geruch V. G. 0,8, bei 56° siedend, in Wasser löslich. Seine Constitution s. S. 258.

Durch Oxydation wird es zu Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure; durch Reduktion (Aufnahme von 2H) zu Isopropylalkohol. Durch Chlor lassen sich die 6H successiv ersetzen.

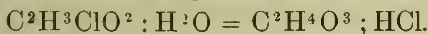
Aethylenverbindungen. Das Aethylen C^2H^4 (S. 122) gilt als zweiwerthiges Radikal. Mit dem gleichen Volum Chlor vereinigt es sich zu Aethylenchlorid $C^2H^4Cl^2$, (Oel des ölbildenden Gases), einer ätherischen Flüssigkeit vom V. G. 1,27, bei 83° siedend, in Wasser unlöslich. Durch alkoholische Kalilösung wird es in C^2H^3Cl verwandelt, und aus diesem lassen sich durch Chlor $C^2H^2Cl^2$, C^2HCl^3, C^2Cl^4 darstellen, während die direkte Behandlung des Aethylenchlorids mit Chlor zu $C^2H^3Cl^3$, $C^2H^2Cl^4$, C^2HCl^5, C^2Cl^6 führt.

Wird Aethylenchlorid oder Bromid mit kohlensaurem Kali und Wasser längere Zeit gekocht und dann destillirt, so erhält man Aethylenalkohol oder Glykol, $C^2H^6O^2 = C^2H^4\cdot(OH)^2$,

einen dihydrischen Alkohol, süss schmeckend, etwas dickflüssig, vom V. G. 1,125, bei 197° siedend und in Wasser löslich.

Aethylenoxyd $C\,H^4O$, der Aether des Glykols. Man sättigt Glykol mit Chlorwasserstoff und zersetzt die Chlorwasserstoffverbindung durch Kalilauge. Flüssig, aber schon bei 13,5° siedend, in Wasser löslich, und dann wie eine Basis wirkend. Unter höherem Druck vereinigt es sich mit Wasser zu Glykol. Isomer dem Aldehyd, wird es durch Wasserstoff in Aethylalkohol verwandelt. Mit Säuren liefert es zusammengesetzte Aether, und auch zwei Sulfüre und ein Hydrosulfür des Aethylens sind bekannt.

Wie der Aethylalkohol zur Essigsäure, so verhält sich der Aethylenalkohol zur *Glykolsäure*, $C^2H^4O^3$, seinem Oxydationsprodukt, auch Oxyessigsäure genannt. Sie bildet sich daher durch Oxydation von jenem, aber auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gewöhnlichen Alkohol, wird indessen am leichtesten aus Monochloressigsäure erhalten



$$C^2H^3ClO^2 : H^2O = C^2H^4O^3 ; HCl.$$

Monochlor-
essigsäure.

Krystallisirbar, bei 80° schmelzend, leicht löslich, stark sauer. In ihren Salzen ist 1 At. H durch Ŕ ersetzt.

Oxalsäure (Kleesäure) $C^2H^2O^4$, als saures Kalisalz im Sauerklee (Oxalis Acetocella) und im Sauerampfer (Rumex-Arten), als Kalksalz in vielen Pflanzen, in manchen Harnsteinen etc. vorkommend, bildet sich nicht blos aus Glykolsäure durch Salpetersäure, sondern überhaupt durch Oxydation vieler organischer Verbindungen. Im Grossen wurde sie früher aus Zucker durch Salpetersäure bereitet, jetzt durch Erhitzen von Sägespähnen mit Kalilauge gewonnen; man bindet sie an Kalk und zersetzt das Salz durch Schwefelsäure.

Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, die durch vorsichtiges Erhitzen entfernt werden können, löst sich in 15 Th. kalten Wassers, reagirt stark sauer und wirkt giftig. Bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich



$$C^2H^2O^4 = H^2O ; CO, \; CO^2 \text{ (gl. Vol.).}$$

Ein kleinerer Theil aber so:



$$C^2H^2O^4 = CH^2O^2 ; CO^2.$$

Ameisen-
säure.

Mit Schwefelsäure giebt sie CO und CO^2 (S. 120). Durch sauerstoffreiche Körper wird sie in Kohlensäure verwandelt; Goldlösungen reducirt sie.

Ihre normalen Salze sind $\overset{'}{R}{}^2C^2O^4$ und $\overset{''}{R}C^2O^4$; sie ist also eine dihydrische Säure, und wird als $(CO)^2(OH)^2$ betrachtet. Mit Kali und Ammoniak bildet sie auch (zweifach und vierfach) saure Salze.

Oxalsaures Kali. — Normales $K^2C^2O^4 + aq$ ist leichtlöslich. Zweifach saures HKC^2O^4 bildet mehrere Hydrate. Vierfach saures $H^3KC^4O^8 + aq$. Beide sind schwerer löslich und bilden das Kleesalz, welches man aus dem Saft des Sauerklees gewinnt.

Viele Oxalate sind in Wasser unlöslich, jedoch viele Doppelsalze, z. B. die von Thonerde, Eisen- und Chromoxyd, aber auch die von BeO, CuO, SnO, Sb^2O^3 mit den oxalsauren Alkalien sind löslich.

Beim Glühen liefern sie entweder kohlensaure Salze oder Oxyde oder Metall (die Salze von Ag, Ni, Co, Cu).

Oxalsaures Aethyl (Oxaläther) $(C^2H^5)^2C^2O^4$, durch Destillation von Oxalsäure, Alkohol und Schwefelsäure ist flüssig, V. G. 1,08, Sied. 186°, unlöslich in Wasser, jedoch durch dasselbe in Oxalsäure und Alkohol zersetzbar. Auch eine Aethyloxalsäure $H(C^2H^5)C^2O^4$ kennt man.

Oxalsäure wird als Beize in der Färberei und Zeugdruckerei benutzt.

Propyl
C^3H^7.

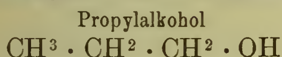
Bei der Alkoholgährung bilden sich gewisse Mengen von Amyl-, Butyl- und Propylalkohol, welche minder flüchtig sind und einen unangenehmen Geruch und Geschmack besitzen. Man nennt sie Fuselöle, und findet sie besonders in den letzten Antheilen des destillirenden Branntweins (Nachlauf). Durch Schütteln mit Holzkohle wird Branntwein entfuselt.

Propylalkohol C^3H^8O wird durch fraktionirte Destillation aus rohen Fuselölen erhalten. Alkoholähnlich, V. G. 0,8, Sied. 98°, in Wasser löslich.

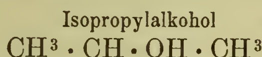
Isopropylalkohol C^3H^8O, ein sekundärer Alkohol, wird aus Aceton durch Natriumamalgam, oder aus Glycerin und

Jodphosphor und durch Zersetzung des Isopropyljodids durch Bleioxyd erhalten. Er ist dem vorigen sehr ähnlich, siedet aber schon bei 83°

Die Constitution dieser beiden Alkohole wird, wie schon früher angedeutet, so aufgefasst:

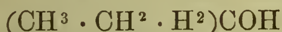

Propylalkohol

$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot OH$


Isopropylalkohol

$CH^3 \cdot CH \cdot OH \cdot CH^3$

oder

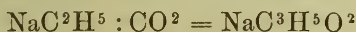

$(CH^3 \cdot CH^2 \cdot H^2)COH$


$(CH^3 \cdot CH^3 \cdot H)COH$

Aus dem Propylalkohol erhält man den Propyläther $(C^3H^7)^2O$, eine bei 85° siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

Auch in dieser Reihe kennt man ein Propyl (Dipropyl) C^6H^{14} und ein Propan C^3H^8. Beide sind unter den flüchtigsten Gemengtheilen des rohen Steinöls zu finden.

Aus dem Propylalkohol gehen durch Oxydation Propylaldehyd C^3H^6O (dem Aceton isomer) und Propionsäure $C^3H^6O^2$ hervor, letztere der Essigsäure ähnlich, aber bei 141° siedend. Auch aus Natriumäthyl und Kohlensäure lässt sie sich direkt darstellen.


$$NaC^2H^5 : CO^2 = NaC^3H^5O^2$$

Propionsaures Natron

Der Isopropylalkohol liefert bei der Oxydation Aceton, Ameisensäure und Essigsäure.

Wie sich Aethylalkohol zum Aethylenalkohol (Glykol) verhält, so der Propylalkohol zum Propylenalkohol (Propylglykol) $C^3H^8O^2$, von dem es jedoch zwei Isomere giebt. Wichtiger sind die aus ihrer Oxydation entstehenden Säuren, Oxypropionsäure oder Milchsäure $C^3H^6O^3$ genannt, die eine, die gewöhnliche (oder Gährungs-) Milchsäure, bildet sich beim Sauerwerden der Milch durch die Wirkung des Caseins auf den mit ihr isomeren Milchzucker. Man bereitet sie durch die Gährung einer Lösung von Traubenzucker mit Casein bei 40°. Sie bildet eine dicke Flüssigkeit, verwandelt sich beim Erhitzen in ein Anhydrid $C^6H^{10}O^5$, welches sich in höherer T. in Wasser und Lactid $C^6H^8O^4$ spaltet. In ihren Salzen ist 1 At. H durch $\acute{R}$ ersetzt.

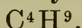
Auch im Muskelfleisch und Magensaft findet sich Milch-

säure (Fleischmilchsäure), welche durch einige Eigenschaften (sie ist optisch aktiv, ihre Salze besitzen zum Theil eine andere Löslichkeit und einen anderen Wasssergehalt) von der gewöhnlichen verschieden ist.

Die zweite Isomere heisst Acrylsäure oder Aethylenmilchsäure.

Als Oxydationsprodukte der Milchsäure betrachtet man die Brenztraubensäure $C^3H^4O^3$ und die Malonsäure $C^3H^4O^4$, deren erstere auch bei der trocknen Destillation von Weinsäure und Traubensäure sich bildet, während die letztere auch bei der Oxydation von Aepfelsäure entsteht.

Butyl.



Vom Butylalkohol $C^4H^{10}O$ (isomer dem Aethyläther) kennt man vier Isomere, und darunter zwei primäre Alkohole. Normaler Butylalkohol bildet sich aus der entsprechenden Säure durch Natriumamalgam, Isobutylalkohol findet sich in den Fuselölen des Branntweins. Beide haben ähnliche Eigenschaften, doch siedet der erste bei 117°, der zweite bei 108°.

Durch Oxydation liefern sie Buttersäure $C^4H^8O^2$. Dem normalen entspricht die normale Buttersäure, welche aus der Butter sich darstellen lässt, deren Hauptmasse ein Fett, Butyrin, ausmacht, bei dessen Verseifung durch Kalilauge buttersaures Kali und Glycerin entstehen. Durch Destillation mit Schwefelsäure scheidet man die Buttersäure ab. Eine ölige Flüssigkeit, vom Geruch der ranzigen Butter, erstarrt in der Kälte, hat ein V. G. = 0,96 und siedet bei 163°.

Die aus Butter dargestellte Säure ist stets von anderen flüchtigen Fettsäuren begleitet. Bleibt bei der Darstellung der Milchsäure (S. 273) der milchsaure Kalk mit dem Casein noch länger in Berührung, so verwandelt er sich in buttersauren Kalk, aus dem man die Säure leicht erhält.

Aus Isobutylalkohol entsteht die ähnliche Isobuttersäure, die bei 154° siedet, und im Johannisbrod (Frucht von Ceratonia Siliqua) vorkommt.

In der Butyl- gleichwie in der Propylreihe giebt es eine

grosse Zahl von Körpern (Aether, zusammengesetzte Aether, Chlorderivate, Aldehyde etc.), die denen der Aethylreihe entsprechen.

So kennt man auch hier einen dihydrischen Alkohol, Butylenalkohol (Butylglykol), $C^4H^{10}O^2$.

An die Butylreihe schliessen sich drei wichtige organische Säuren an,

Bernsteinsäure	$C^4H^6O^4$
Aepfelsäure	$C^4H^6O^5$
Weinsäure	$C^4H^6O^6$

Bernsteinsäure $C^4H^6O^4$ findet sich im Bernstein, bildet sich bei der Gährung und wird durch Reduktionsprozesse aus den beiden anderen erhalten. Sie krystallisirt, löst sich in 5 Th. Wasser, schmilzt bei 180°, siedet bei 235° und verwandelt sich in das Anhydrid $C^4H^4O^3$. Sie ist dihydrisch und liefert meist lösliche Salze. Sie kann als ein Oxydationsprodukt der Buttersäure betrachtet werden, welche aus ihr durch Reduction hervorgeht.

Aepfelsäure $C^4H^6O^5$ findet sich in sauren Fruchtsäften (Aepfel, Vogelbeeren etc.) und lässt sich durch Oxydation von Bernsteinsäure, gleichwie durch Reduktion von Weinsäure erhalten. Zerfliessliche Krystalle, optisch theils links- theils rechtsdrehend, theils inaktiv. Schmilzt bei 100° und ist dihydrisch. Auch ihre Salze zeigen gleiche optische Verschiedenheit. Bei 150° zersetzt sie sich in Wasser und Fumarsäure $C^4H^4O^4$, die auch in Fumaria und anderen Pflanzen vorkommt. Bei 200° bildet sich die isomere Maleinsäurc, welche sich wieder in jene zurückverwandeln lässt. Durch Wasserstoff werden sie in Bernsteinsäure verwandelt.

Weinsäure (Weinsteinsäure) $C^4H^6O^6$ kommt ebenfalls im Saft vieler Früchte, namentlich als zweifach weinsaures Kali im Traubensaft vor. Nach der Gährung scheidet sich dieses schwerlösliche Salz (Weinstein) aus dem Wein allmählich aus.

Es giebt mehrere isomere Weinsäuren, welche sich aber nicht durch ihre Constitution, sondern nur in physikalischer Beziehung (Form, Löslichkeit an sich und in ihren Salzen, besonders durch das optische Verhalten ihrer Lösungen) unterscheiden, nämlich

Rechtsweinsäure, rechts drehend, die gewöhnliche Säure.

Linksweinsäure, links drehend.

Traubensäure, eine molekulare Verbindung beider, optisch inaktiv, in beide sich zerlegend.

Mesoweinsäure, ebenfalls inaktiv, sich aber nicht in jene zerlegend.

Rechtsweinsäure wird in Fabriken aus Weinstein, Weinhefe und Trestern dargestellt, bildet wasserfreie Krystalle, löst sich leicht in Wasser und schmilzt bei 135°. Sie ist dihydrisch und bildet normale und zweifach saure Salze, welche gleich der Säure selbst oft hemiedrisch krystallisiren.

Weinsaures Kali. a. Normales, $K^2C^4H^4O^6$ ist leicht löslich; b. Saures, $HKC^4H^4O^6$ ist der Weinstein (Cremor tartari), in 250 Th. Wasser löslich, so dass Weinsäure ein Reagens für Kalisalze ist, in welchen sie einen krystallinischen Niederschlag giebt.

Weinsaures Kali-Natron, $KNaC^4H^4O^6 + 4$ aq (Seignettesalz), zweigliedrige hemiedrische Krystalle.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali $K(SbO)C^4H^4O^6 +$ aq (Brechweinstein), ein wichtiges Arzneimittel, bedarf 15 Th. Wasser zur Lösung, verliert zuerst das Krystallwasser und verwandelt sich dann in $KSbC^4H^2O^6$, welches mit Wasser wieder Brechweinstein bildet.

Weinsäure dient als Aetzbeize in der Färberei und beim Zeugdruck.

Linksweinsäure erhält man bei der Spaltung der Traubensäure. Sie und ihre Salze unterscheiden sich nur durch die entgegengesetzte Hemiedrie und die linksdrehende Eigenschaft ihrer Lösungen von der vorigen.

Traubensäure. Ihr saures Kalisalz kommt in manchem Weinstein vor, so dass sie aus solchem neben Weinsäure gewonnen wird.

Sie bildet wasserfreie, gewöhnlich aber mit 1 Mol. Wasser verwitternde Krystalle, ist schwerer löslich als Weinsäure; ihre Lösung wirkt nicht auf das polarisirte Licht.

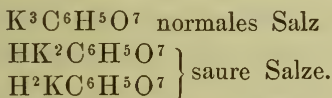
Auf verschiedene Weise lässt sich die Traubensäure in die beiden Weinsäuren zerlegen, am besten, indem man sie halb mit Natron, halb mit Ammoniak sättigt. Die Hälfte der

dann sich bildenden Krystalle besteht aus rechts-, die Hälfte aus linksweinsaurem Ammoniak-Natron.

Erhitzt man Weinsäure mit etwas Wasser auf 165°, so bildet sich Mesoweinsäure, die sich in Wasser sehr leicht löst. In etwas höherer T. bildet sich auch Traubensäure, während andererseits diese auf gleichem Wege sich in jene verwandeln kann.

Bei der trocknen Destillation der Weinsäure bilden sich Anhydride und neue Säuren, wie Brenztraubensäure $C^3H^4O^3$ (S. 274) und Brenzweinsäure $C^5H^8O^4$.

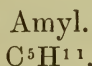
Citronensäure $C^6H^8O^7$ in dem sauren Saft der Früchte der Gattungen Citrus, Rubus, Ribes, Vaccinium u. a., krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, aus heissen Lösungen mit halb so viel, löst sich leicht und dient in der Färberei und zur Bereitung von Limonaden. Sie ist trihydrisch, so dass sie z. B. drei Kalisalze bildet,



$K^3C^6H^5O^7$ normales Salz

$$\left.\begin{array}{l} HK^2C^6H^5O^7 \\ H^2KC^6H^5O^7 \end{array}\right\}\text{saure Salze.}$$

Ueber 150° zerfällt die Säure in Wasser und Aconitsäure $C^6H^6O^6$, welche in Aconitum-Arten vorkommt, fest und gleichfalls trihydrisch ist. Durch höhere T. zersetzt sich diese in Kohlensäure, Citraconsäure und Itaconsäure, beide $C^5H^6O^4$.



Amyl.
C^5H^{11}.

Man kennt zwei primäre, drei sekundäre Alkohole und einen tertiären Amylalkohol, sämmtlich $C^5H^{12}O$. Von allen sei hier nur der eine primäre, der Isoamylalkohol erwähnt, welcher den Hauptbestandtheil manches Fuselöls ausmacht. Von unangenehmem Geruch, V. G. 0,82, bei 130° siedend, in Wasser wenig löslich. Er besteht aus zwei physikalisch isomeren Körpern, einem links drehenden und einem optisch inaktiven.

Aus ihm gehen Amyläther $(C^5H^{12})^2O$, Amylchlorid, Amylschwefelsäure, Amyl (Diamyl) $C^{10}H^{22}$ und ein Amylwasserstoff C^5H^{12} hervor. Ebenso giebt es einen Amylenalkohol (Amylglykol) $C^5H^{12}O^2$.

Die durch Oxydation der primären Amylalkohole entstehenden Säuren $C^5H^{10}O^2$ heissen Valeriansäure.

Mit Hülfe von Platinschwarz oder durch Chromsäure geht der Isoamylalkohol in Isovaleriansäure über, welche in den Wurzeln von Valeriana und Angelica vorkommt. Eine ölige riechende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von 0,95 V. G., bei 175° siedend. Ihre Salze sind löslich. Neben ihr bildet sich immer ein Valeraldehyd $C^5H^{10}O$.

Viele zusammengesetzte Aether des Methyls, Aethyls, Butyls und Amyls (essigsaure, buttersaure, valeriansaure) zeichnen sich durch einen besonderen, an das Aroma gewisser Pflanzenstoffe erinnernden Geruch aus, weshalb sie für Parfümerien, Rumfabrikation etc. Anwendung finden.

Alkohole und Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt. Mit Zunahme des Kohlenstoffs nimmt die Flüchtigkeit der Alkohole und Säuren ab. Schon Buttersäure und Valeriansäure gehören bestimmten Fetten an, aber vor allem sind die kohlenstoffreichsten Glieder der ganzen Reihe $C^nH^{2n}O^2$ die Fettsäuren im engsten Sinne des Worts.

Fette. Thier- und Pflanzenfette sind theils fest, theils flüssig, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, an sich nicht flüchtig. Ein Fett ist in der Regel ein Gemenge von mehreren durch ihren Schmelzpunkt verschiedenen Fetten, deren relative Menge die Consistenz des Ganzen bedingt. Die wichtigsten festen Fette heissen Palmitin und Stearin, und das sie begleitende flüssige Fett heisst Olein oder Elain.

Wird ein Fett mit einer starken Basis behandelt, so bilden sich ein fettsaures Salz und Glycerin. Dieser Vorgang heisst Verseifung, das fettsaure Salz heisst Seife. Er ist analog der Zersetzung eines Salzes durch eine starke Basis, so dass das Glycerin die freigewordene Basis repräsentirt. Noch mehr gleicht er der Zersetzung eines zusammengesetzten Aethers durch eine Basis; das Fett ist ein solcher, das Glycerin ist ein Alkohol.

Aus Palmitin erhält man Palmitinsäure, aus Stearin Stearinsäure, aus Olein Oelsäure. Glycerin $C^3H^8O^3$ erscheint als $H^3 \cdot O^3 \cdot C^3H^5 = C^3H^5(OH)^3$, d. h. als ein trihydrischer Al-

kohol. In den Fetten sind die 3 At. Wasserstoff durch das Radikal der Fettsäure vertreten. Wenn also Stearinsäure = $C^{18}H^{36}O^{2} = H \cdot O \cdot C^{18}H^{35}O$ oder $C^{18}H^{35}O \cdot OH$, so ist Stearin $C^{3}H^{5} \cdot O^{3} \cdot (C^{18}H^{35}O)^{3}$. Man nennt deshalb die Fette Glyceride.

Zur Verseifung der Fette dienen die Alkalien; die in Wasser löslichen fettsauren Alkalien sind die Seifen im engeren Sinn. Durch Kalk oder Bleioxyd entstehen unlösliche Salze (Kalkseife, Bleipflaster).

Zur Kerzenfabrikation diente ursprünglich das Fett (Talg) als solches, später das in ihm enthaltene minder leicht schmelzende Stearin; jetzt benutzt man die festen Fettsäuren selbst, die Stearin- und Palmitinsäure, deren Schmelzpunkt noch höher liegt. Um diese Säuren und das Glycerin zu gewinnen, werden die Fette entweder mit Calciumhydroxyd verseift, oder diese Zersetzung wird durch Wasserdampf unter höherem Druck, auch unter Zusatz von Schwefelsäure bewirkt. Stets wird eine Kalkseife dargestellt und aus ihr die Fettsäure durch Schwefelsäure abgeschieden.

Viele Fette werden an der Luft ranzig, d. h. es wird etwas Fettsäure frei. Gewisse fette Oele (Leinöl) trocknen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff, dienen daher als Firnisse.

Palmitin $C^{51}H^{98}O^{6}$ kommt fast in allen festen Fetten, reichlich in der Palmbutter (Palmöl, dem Fett der Oelpalme Elais guineensis) vor. Aus ihm erhält man Palmitinsäure, $C^{16}H^{32}O^{2}$, bei 62° schmelzend, in feinen Nadeln aus Alkohol krystallisirend. (Die Fettsäuren sind in Wasser unlöslich, ihre alkoholische Auflösung reagirt sauer.) Das Palmitin ist Tripalmitin, d. h. die 3 At. H des Glycerins sind durch 3 At. des Säureradikals $C^{16}H^{31}O$ ersetzt; künstlich lassen sich auch Di- und Monopalmitin darstellen, in welchen nur 2 oder 1 At. H in dieser Art ersetzt sind.

Stearin oder Tristearin $C^{57}H^{110}O^{6}$ aus den festesten Fetten, krystallisirt und schmilzt bei 66°. Stearinsäure $C^{18}H^{36}O^{2}$ krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 69°.

Olein (Elain), $C^{57}H^{104}O^{6}$, Hauptbestandtheil flüssiger Fette (Baumöl) ist ebenfalls Triolein. Oelsäure (Elainsäure)

$C^{18}H^{34}O^2$, also 2 H weniger als die vorige enthaltend, schmilzt schon bei 14° und oxydirt sich an der Luft.

Die gewönlichen Seifen sind Salze dieser drei Fettsäuren; die festesten sind diejenigen, welche am meisten stearinsaures Natron, die weichsten die, welche hauptsächlich aus ölsaurem Kali bestehen. Daher der Unterschied zwischen Kernseife und Schmierseife. Früher stellten die Seifensieder mittelst Kalilauge Kaliseife dar; durch Zusatz von Kochsalz wurde sie theilweise in Natronseife verwandelt und zugleich aus der Lösung fest abgeschieden. Jetzt fabricirt man direkt Natronseife (Sodaseife). Die Wirksamkeit der Seife als Reinigungsmittel beruht darauf, dass durch grössere Mengen Wassers ein saures Salz abgeschieden, Alkali frei wird.

Gewisse Fette (Wachs, Wallrath) liefern besondere Fettsäuren und besondere Körper anstatt des Glycerins.

Glycerin $C^3H^8O^3$, auch bei der Gährung sich bildend, erstarrt in der Kälte, ist eine ölige Flüssigkeit von 1,28 V. G., schmeckt süss (Oelsüss), löst sich leicht in Wasser und Alkohol und lässt sich unter geringerem Druck oder mit Wasserdampf unzersetzt verflüchtigen.

Mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure behandelt, verwandelt es sich in Nitroglycerin $C^3H^5 \cdot O^3 \cdot (NO^2)^3$, eine durch Erhitzen oder durch Stoss heftig detonirende Flüssigkeit (Sprengöl), welche man im Gemisch mit Kieselguhr als Dynamit jetzt vielfach bei Sprengarbeiten verwendet.

Das Glycerin selbst findet eine mehrfache technische und medicinische Anwendung.

Werden in ihm 1 oder 2 oder 3 At. H durch Cl ersetzt, so entstehen Mono-, Di- und Trichlorhydrin, welche zu den Propylverbindungen in naher Beziehung stehen. — Als Oxydationsprodukt ist die Glycerinsäure $C^3H^6O^4$ bekannt.

Wird Glycerin mit Jodphosphor behandelt, so entsteht eine senfartige riechende Flüssigkeit, Jodallyl, C^3H^5J, aus welchem durch Natrium Allyl (Diallyl) C^6H^{10}, durch Silberoxyd Allyloxyd (Allyläther) $C^6H^{10}O$, erhalten wird, während das beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure entsteherde ameisensaure Allyl zum Allylalkohol C^3H^6O führt, der dem Propylaldehyd und Aceton isomer ist. Aus Jodallyl und Schwefelcyankalium erhält man das Schwefelcyanallyl, $C^3H^5 \cdot CNS$, welches

auch durch Destillation des schwarzen Senfs mit Wasser als Senföl sich bildet, durch seinen heftigen Geruch und seine blasenziehende Wirkung sich auszeichnet. Ebenso ist das Schwefelallyl $C^6H^{10}S$ ident mit dem Knoblauchöl.

Aus dem Allylalkohol entstehen durch Oxydation das Acrylaldehyd C^3H^4O und die Acrylsäure $C^3H^4O^2$, der Essigsäure ähnlich, durch Eintreten von 2 H sich in Propionsäure verwandelnd.

Aromatische Verbindungen.

Körper von höherem Kohlenstoffgehalt, meist von be sonderem Geruch, die ihren Ausgangspunkt im Benzol haben. Die homologe Reihe C^nH^{2n-6} enthält die Glieder

Benzol C^6H^6
Toluol C^7H^8
Xylol C^8H^{10}
Cumol C^9H^{12}
Cymol $C^{10}H^{14}$

Sie lassen sich als Derivate des Benzols betrachten, entweder so, dass 1 bis 4 At. Wasserstoff durch Methyl ersetzt sind, oder so, dass das Benzol als Phenylwasserstoff $C^6H^5 \cdot H$ gedacht wird, und dieses H durch die Alkoholradikale ersetzt wäre.

$C^7H^8 = C^6H^5 \cdot CH^3$ Methylphenyl
$C^8H^{10} = C^6H^4 \cdot (CH^3)^2$ oder $C^6H^5 \cdot C^2H^5$ Aethylphenyl
$C^9H^{12} = C^6H^3 \cdot (CH^3)^3$ „ $C^6H^5 \cdot C^4H^7$ Propylphenyl
$C^{10}H^{14} = C^6H^2 \cdot (CH^3)^4$ „ $C^6H^5 \cdot C^4H^9$ Butylphenyl.

Wenn im Benzol an die Stelle von 1—3 At. H die Hydroxylgruppe tritt, so entstehen die den Alkoholen entsprechenden Phenole, welche indessen mehr den Charakter von Säuren haben.

Benzol C^6H^6. Vgl. S. 124.

Es wurde von Faraday in den durch Druck verdichteten Theilen des Oelgases entdeckt, von Mitscherlich durch Destillation von Benzoesäure mit Kalk rein dargestellt.

Es kann sich nicht allein mit einem, zwei oder drei Mol. Chlor verbinden, sondern es lassen sich auch alle sechs At. H der Reihe nach durch Chlor ersetzen.

Durch Vertretung von 1 oder 2 At. Wasserstoff durch NO^2 entstehen Nitro- und Dinitrobenzol (S. 124).

Phenol (Carbolsäure) $C^6H^6O = C^6H^5 \cdot HO$. Findet sich im Steinkohlentheer, krystallisirt, riecht durchdringend und ist sehr giftig. Es schmilzt bei 40°, siedet bei 184°, löst sich in 20 Th. Wasser, leicht in Alkohol, und wird in Lösung als fäulnisswidriges und Desinfectionsmittel viel benutzt.

Durch alkalische Laugen wird es aufgelöst, indem sich Verbindungen $C^6H^5 \cdot OK$ etc. bilden.

Ebenso wird H in OH durch Alkoholradikale vertreten. Geschieht dies durch NO^2, so entsteht Nitrophenol $C^6H^5O \cdot NO^2$, aus welchem durch weitere Behandlung mit Salpetersäure Dinitrophenol $C^6H^4O \cdot (NO^2)^2$ und Trinitrophenol $C^6H^3O \cdot (NO^2)^3$. Dieses letztere, welches auch aus Indigo, Seide, Wolle, gewissen Harzen durch jene Säure entsteht und auch Pikrinsäure heisst, bildet gelbe sehr bitterschmeckende Krystalle und ist giftig. Es liefert mit den Basen gelbe Salze, z. B. $KC^6H^2O(NO^2)^3$, welches schwerlöslich ist. Sie und die Säure selbst detoniren durch Erhitzen oder Schlag und dienen zum Färben von Seide und Wolle.

Aus dem Phenol kann durch reducirende Wirkung Benzol wieder erhalten werden.

Wie sich Alkohol zu Glykol verhält, so Phenol zu der Verbindung $C^6H^6O^2 = C^6H^4 \cdot (OH)^2$, von der es drei isomere Modificationen giebt: Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin, von denen das erste aus dem Chinon $C^6H^4O^2$, einem Oxydationsprodukt der in den Chinarinden enthaltenen Chinasäure durch schweflige Säure oder bei der trocknen Destillation dieser Säure sich bildet.

Toluol $C^7H^8 = C^6H^5 \cdot CH^3$ (Methylbenzol) begleitet das Benzol in den Theerölen, gleicht ihm in den äusseren Eigenschaften, siedet aber erst bei 111°.

Das Phenol dieser Reihe $C^7H^8O = C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot OH$ heisst Kresol und findet sich in den Theerölen. Die gleiche Zusammensetzung hat der Benzylalkohol, $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot OH$, dessen Aldehyd das Bittermandelöl, und dessen Säure die Benzoesäure ist.

Bittermandelöl (Benzylaldehyd) $C^7H^6O = C^6H^5 \cdot CHO$. Durch Behandlung der bitteren Mandeln mit Wasser entsteht in Folge der Wirkung des Pflanzeneiweisses (Emulsins) auf das in ihnen enthaltene Amygdalin $C^{20}H^{27}NO^{11}$ (welches sich

überhaupt in den Kernen, Blüthen und Blättern von Prunus- und Amygdalusarten findet) eine Spaltung desselben:



$C^{20}H^{27}NO^{11} : 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6$ = Zucker



C^7H^6O = Bittermandelöl

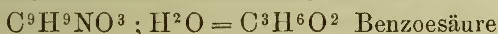


HCN = Cyanwasserstoff.

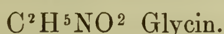
Bittermandelöl hat einen eigenthümlichen Geruch, ein V. G. = 1,06, siedet bei 180°, löst sich in 30 Th. Wasser und verhält sich chemisch wie ein Aldehyd.

Benzoesäure $C^7H^6O^2$ findet sich in gewissen Harzen (Benzoe, Storax) und bildet sich durch Oxydation der beiden vorigen. Krystallisirt, schmilzt bei 120°, siedet bei 250° und ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Sie ist monohydrisch. Mit Kalk erhitzt, giebt sie Benzol und Kohlensäure. Man kennt auch das bei 42° schmelzende Anhydrid $C^{14}H^{10}O^3$.

Aus Bittermandelöl, Benzoesäure und Zimmtsäure bildet sich im Organismus Hippursäure, $C^9H^9NO^3$, welche im Harm der Pflanzenfresser vorkommt, und daraus leicht erhalten wird. Sehr schwer lösliche Krystalle, welche in der Hitze schmelzen und sich in Cyanwasserstoff, Benzoesäure etc. zersetzen. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie



$C^9H^9NO^3 ; H^2O = C^3H^6O^2$ Benzoesäure



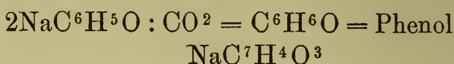
$C^2H^5NO^2$ Glycin.

Das Glycin (Amidoglykolsäure) hiess früher Leimzucker, weil es sich aus Leim und Schwefelsäure darstellen lässt und süss schmeckt.

In der Weidenrinde ist ein krystallisirender Körper enthalten, Salicin, $C^{13}H^{18}O^7$, leicht löslich, von bitterem Geschmack, bei 120° schmelzend. Durch die Wirkung von Pflanzeneiweiss wird es in Zucker und Saligenin $C^7H^8O^2$ zerlegt, einen Körper, welcher gleich einem Alkohol durch Oxydation in ein Aldehyd und eine Säure übergeht. Das Salicylaldehyd $C^7H^6O^2$, der Benzoesäure isomer, findet sich in den Blüthen von Spiraea Ulmaria, lässt sich aus Salicin durch Chromsäure, selbst aus Phenol darstellen und ist eine aromatisch riechende bei 176° siedende Flüssigkeit.

Die Säure heisst Salicylsäure, $C^7H^6O^3$. Man erhält sie aus Salicin oder dem Aldehyd durch Kalilauge, namentlich aber, und so fabrikmässig, indem man Phenol in Natronlauge

löst und das trockne Phenolnatrium in Kohlensäure erhitzt, wobei salicylsaures Natron entsteht, welches durch eine Säure zerlegt wird



$$2NaC^6H^5O : CO^2 = C^6H^6O = \text{Phenol}$$
$$NaC^7H^4O^3$$

Krystallisirt, ist schwer löslich, zerfällt beim Erhitzen in Phenol und Kohlensäure. Sie wird wegen ihrer gährungs- und fäulnisswidrigen Eigenschaften als Conservirungsmittel empfohlen.

Das ätherische Oel der Gaultheria procumbens ist salicylsaures Methyl, welches durch Alkalien in die Säure und Methylalkohol zerfällt.

Unter Gerbsäuren versteht man die in vielen Pflanzen vorkommenden amorphen Substanzen, welche zusammenziehend schmecken, die Leimlösung fällen und die thierische Haut in Leder verwandeln, daher für die Gerberei wichtig sind. So vor allem die Gallusgerbsäure oder das Tannin der Galläpfel $C^{14}H^{10}O^9$, welche mit Eisenoxydsalzen eine blauschwarze Verbindung (den Farbstoff der Tinte) liefert. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien verwandelt sie sich in Gallussäure $C^7H^6O^5$, welche krystallisirt, und bei Gegenwart von Alkali sich an der Luft durch Oxydation braun färbt.

Benzoe-, Salicyl- und Gallussäure unterscheiden sich durch ihren Sauerstoffgehalt.

Aus der Reihe des Xylols C^8H^{10}, welches in den Steinkohlentheerölen das Benzol und Toluol begleitet, ist die Toluylsäure $C^8H^8O^2$ und die Phtalsäure $C^8H^6O^4$ zu erwähnen, von welcher es mehrere Isomere giebt, und die durch starke Basen in Benzol und Kohlensäure zerfällt.

In die Reihe des Cumols C^9H^{12}, von dessen Vorkommen dasselbe gilt, gehört der Zimmtalkohol $C^9H^{10}O$, welcher erhalten wird, indem man das in dem Storax enthaltene Styracin, den zimmtsauren Aether desselben, durch Alkalien zersetzt.

Als Oxydationsprodukte dieses Alkohols erscheint zuerst das flüssige Zimmtaldehyd C^9H^8O, der Hauptbestandtheil des Zimmtöls, sodann die krystallisirende Zimmtsäure $C^9H^8O^2$, welche durch stärkere Oxydation Bittermandelöl und Benzoesäure liefert.

Naphtalin $C^{10}H^{8}$. Es gehört zu den Benzolderivaten, bildet sich beim Durchleiten der Dämpfe kohlenstoffreicher Körper durch glühende Röhren und findet sich im Theer der Steinkohlen und des Holzes, aus dessen minder flüchtigen Theilen es abgeschieden wird. Es krystallisirt, riecht durchdringend, schmilzt bei 79° und siedet bei 218°. Es ist nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löslich und brennt mit russender Flamme.

Aus ihm gehen zahlreiche Verbindungen hervor, entstanden durch die Wirkung von Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w.

In den über 300° siedenden Antheilen der Theeröle findet sich das feste Anthracen $C^{14}H^{10}$, welches bei 213° schmilzt und durch Oxydation in Anthrachinon $C^{14}H^{8}O^{2}$ übergeht. Aus ihm erhält man Alizarin $C^{14}H^{8}O^{4}$, und zwar durch Schmelzen des Bromantrachinons mit Aetzkali. Dieser Körper ist längst bekannt als ein Produkt der in der Krappwurzel (Rubia tinctorum) erhaltenen Ruberythrinsäure, bildet rothgelbe Krystalle, ist nicht in Wasser, jedoch in Alkohol löslich. Es ist das wichtige Material für die Färbung der Baumwolle (Türkischroth) insofern ein Auszug von Krapp das mit essigsaurer Thonerde gebeizte Zeug roth färbt, wobei eine Verbindung von Thonerde und Alizarin sich in der Zeugfaser niederschlägt.

Indigogruppe. — In einigen Pflanzen, namentlich der Indigpflanze (Indigofera-Arten) und dem Waid (Isatis tinctoria) findet sich ein weisser Körper (Indican), aus welchem durch eine Art Gährung ein bluaer unlöslicher Farbstoff, das Indigblau, neben Zucker entsteht, welches die Hauptmasse des Indigo bildet.

Das Indigblau $C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$ ist in Wasser und Alkohol unlöslich, auch in verdünnten Säuren und Alkalien, lässt sich in der Hitze sublimiren. Wird es bei Gegenwart starker Basen mit reducirenden Körpern (Wasserstoff, Eisenoxydul, Traubenzucker) behandelt, so entsteht eine gelbliche Lösung, aus welcher Säuren Indigweiss $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}$ fällen, das an der Luft sich rasch in Indigblau verwandelt, weshalb eine solche Lösung (Indigküpe) in der Färberei angewendet wird.

Indigblau wird durch Salpetersäure in rothes krystallisirtes

Isatin $C^8H^5NO^2$ verwandelt. Dieses lässt sich durch Zink und Schwefelsäure in Isatid $C^8H^6NO^2$, durch Natriumamalgam in Dioxindol $C^8H^7NO^2$ und in Oxindol C^8H^7NO überführen, und wenn man letzteres mit Zinkstaub behandelt, so erhält man Indol C^8H^7N.

In Schwefelsäure löst sich Indigblau mit intensiver Farbe auf, wobei sich mehrere Säuren bilden. Auch diese Lösung dient zum Färben.

Cyanverbindungen.

Aus der Verbindung je eines At. Kohlenstoff und Stickstoff entsteht ein einwerthiges Radikal, das Cyan = NC = Cy, welches gemäss der Bildungsweise seiner Verbindungen mit gleichem Recht ein organisches und ein unorganisches zu nennen ist. Es ist gleich dem Chlor etc. ein Salzbildner und bildet mit den elektropositiven Elementen (Metallen) Salze. Seine Darstellungen und Eigenschaften wurden S. 125 angegeben. Allein das freie Cyanmolekül ist $N^2C^2 = Cy^2$, so dass NC als ein Atom Cyan bezeichnet werden kann.

In der organischen Chemie nehmen die Cyanverbindungen ihre Stelle unter denen ein, welche aus dem Sumpfgas und aus dem Ammoniak hervorgehen, denn durch Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht aus ihnen Ammoniak und eine organische Verbindung, (Cyan ist theoretisch das Nitril der Oxalsäure, Cyanwasserstoff das Nitril der Ameisensäure,) in welche der Kohlenstoff eintritt.

Cyanwasserstoff HCN = HCy, durch Zersetzung von Cyanquecksilber durch trocknes Chlorwasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas, ist eine Flüssigkeit von starkem (Bittermandel-) Geruch, V. G. 0,697, bei — 15° fest, bei 26,5° siedend. Zersetzt sich beim Aufbewahren freiwillig.

Eine mehr oder minder concentrirte wässrige Lösung erhält man durch Destillation von Cyankalium oder Kaliumeisencyanür mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Verbindung heisst Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure und gehört zu den heftigsten, oft momentan tödtlich wirkenden Giften. Ihre Bildung beim Behandeln bitterer Mandeln etc. mit Wasser s. beim Bittermandelöl.

Cyanmetalle. Sie sind $\overset{I}{R}Cy$ oder $\overset{II}{R}Cy^2$ oder $\overset{VI}{R}Cy^6$.

Cyankalium KCy bildet sich in Eisenhohöfen oder durch Glühen von kohlensaurem Kali mit Kohle in Stickgas (auch mit stickstoffhaltiger Kohle) oder jenes Gemenges in Ammoniak. Im Kleinen stellt man es durch Erhitzen von Kaliumeisencyanür mit kohlensaurem Kali und Auskochen mit wässrigem Alkohol dar. Ein weisses, leicht schmelzbares (sehr giftiges) Salz, welches an feuchter Luft nach Blausäure riecht. Dient in der Photographie als Fixirmittel, weil es die Haloidsalze des Silbers auflöst, und zur Darstellung von Gold-, Silber- und Kupferlösungen behufs galvanischer Fällung dieser Metalle.

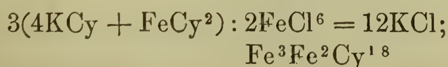
Cyansilber $AgCy$ fällt aus Silberlösungen durch Cyankalium und löst sich im Ueberschuss desselben zu Kaliumsilbercyanid $KCy + AgCy$, welches in regulären Oktaedern krystallisirt.

Cyanquecksilber $HgCy^2$ aus Quecksilberoxyd und Cyanwasserstoffsäure, bildet viergliedrige etwas schwerlösliche Krystalle. Sein Doppelsalz $2KCy + HgCy^2$ krystallisirt in regulären Oktaedern.

Cyaneisen. Wenn man thierische Substanzen (Leder, Horn, Blut) oder deren Kohle mit kohlensaurem Kali (Pottasche) schmilzt, so bildet sich Cyankalium. Indem dies beim Auslaugen mit Eisen, Eisenoxydoxydul oder Schwefeleisen in Berührung kommt, bildet sich das sogenannte „Blutlaugensalz" oder Kaliumeisencyanür, $4KCy + FeCy^2$, welches mit 3 Mol. Wasser gelbe zwei- und eingliedrige Krystalle liefert. Das wasserfreie Salz ist weiss und zersetzt sich beim Glühen in Cyankalium und Kohlenstoffeisen. Es ist nicht giftig und dient zur Darstellung des Berlinerblaus und ähnlicher Farben.

Versetzt man seine Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet Aether weisses Wasserstoffeisencyanür ab, $HCy + FeCy^2$, welches beim Erhitzen unter Luftabschluss Eisencyanür $FeCy^2$ hinterlässt.

Eisenoxydsalze fällen aus Kaliumeisencyanür dunkelblaues Eisencyanürcyanid, $3FeCy^2 + 2FeCy^6$.



$$3(4KCy + FeCy^2) : 2FeCl^6 = 12KCl;\quad Fe^3Fe^2Cy^{18}$$

Von Diesbach in Berlin 1704 entdeckt, heisst es Berliner-

blau. Es ist in verdünnten Säuren unlöslich, wird aber durch starke Basen zersetzt, z. B.



$$3FeCy^2 + Fe^2Cy^6 : 12KHO = 3(4KCy + FeCy^2);$$
$$2H^6FeO^6$$

Durch Einwirkung von Chlor (Brom) auf Kaliumeisencyanür entsteht Kaliumeisencyanid, $6KCy + FeCy^6$, rothe zwei- und eingliedrige Krystalle (rothes Blutlaugensalz).

Seine Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen Turnbulls Blau, $3FeCy^2 + FeCy^6$, dem Berlinerblau höchst ähnlich.

Kaliumeisencyanid wird durch reducirend wirkende Körper (Metalle, Schwefelwasserstoff) zu Kaliumeisencyanür; im Gemisch mit freiem Alkali ist es ein kräftiges Oxydationsmittel.

Durch Erwärmen von Kaliumeisencyanür mit Salpetersäure entsteht Nitroprussidnatrium Na^2FeCy^5NO, welches mit 2 aq rothe zweigliedrige Krystalle bildet.

Doppelcyanüre von Kalium und Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium, Mangan, Kupfer, Gold, Platin etc. sind bekannt. Aus vielen derselben scheidet Schwefelwasserstoff das Metall nicht ab, so namentlich aus den beschriebenen des Eisens.

Chlorcyan. Es giebt ein gasförmiges und ein flüssiges CyCl, und ein festes Cy^3Cl^3.

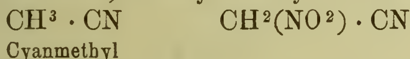
Oxysäuren des Cyans. — Durch Einwirkung des Cyans auf die Lösungen starker Basen entsteht ein cyansaures Salz und ein Cyanmetall.

Cyansaures Kali KCyO wird durch Schmelzen von Cyankalium mit Bleioxyd und Krystallisiren aus Alkohol dargestellt. Mit sauren Salzen zusammengerieben, entwickelt es den essigähnlichen Geruch der Cyansäure, aber seine wässrige Lösung zerfällt bald in zweifach kohlensaures Kali und Ammoniak. Die Cyansäure HOCy lässt sich nur durch Erhitzen von Cyanursäure darstellen, deren Mol. sich in 3 Mol. Cyansäure zerlegt. Es ist eine Flüssigkeit, welche schon bei 0° sich in festes Cyamelid verwandelt. — Durch Erhitzen von Harnstoff oder Behandlung von Cy^3Cl^3 mit Wasser entsteht Cyanursäure $H^3O^3Cy^3$, welche wasserfrei und mit 2 aq krystallisirt und schwerlöslich ist.

Schwefelcyan. Durch Schmelzen von wasserfreiem Kaliumeisencyanür mit Schwefel entsteht Schwefelcyankalium (Rhodankalium) KCyS, in Wasser unter starker Ab-

kühlung leicht löslich, mit Eisenoxydsalzen eine intensiv rothe Flüssigkeit liefernd. Zersetzt man Schwefelcyanquecksilber durch Schwefelwasserstoff, so erhält man Schwefelcyanwasserstoffsäure HCyS, eine farblose, stechend riechende, aber leicht sich zersetzende Flüssigkeit.

Knallsäure. Fulminursäure. Durch Erwärmen einer sauren Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure mit Alkohol fällt ein krystallinisches Pulver nieder, Knallquecksilber, welches durch einen Stoss oder Schlag heftig detonirt und als Zündmaterial vielfach benutzt, daher fabrikmässig dargestellt wird. Es ist $HgC^2N^2O^2$, aber das Quecksilber lässt sich nicht durch Wasserstoff ersetzen, doch würde die Verbindung $H^2C^2N^2O^2$ (Knallsäure) Nitrocyanmethyl = Nitroacetonitril sein,



$CH^3 \cdot CN$ $\qquad$ $CH^2(NO^2) \cdot CN$

Cyanmethyl

Durch Kochen von Knallquecksilber mit Salmiaklösung entsteht fulminursaures Ammoniak, aus welchem das Bleisalz und daraus die Fulminursäure dargestellt wird. Diese ist isomer der Cyanursäure, jedoch monohydrisch, $H \cdot H^2C^3N^3O^3$. Sie selbst und ihre Salze, welche zum Theil gut krystallisiren, verpuffen beim Erhitzen.

Derivate des Ammoniaks.

Eine grosse Zahl der bisher abgehandelten organischen Verbindungen tritt mit dem Ammoniak derart in Wechselwirkung, dass daraus zahlreiche stickstoffhaltige Körper hervorgehen, theils von basischem, theils von saurem Charakter oder mehr indifferenter Natur.

Wir betrachten dieselben als Derivate des Ammoniaks, d. h. wir nehmen an, dass sie gleichsam Ammoniak seien, in welchem ein, zwei oder drei At. Wasserstoff durch Kohlenstoffhaltige Atomgruppen ersetzt sind. (Vgl. Ammoniak S. 89).

Amine heissen diese Produkte, wenn der Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff ersetzt ist.

Sie verhalten sich Säuren gegenüber wie Basen und gleichen meist dem Ammoniak ausserordentlich, doch kennt man die ihnen entsprechenden Basen ebensowenig wie das dem Ammoniak entsprechende Ammoniumhydroxyd.

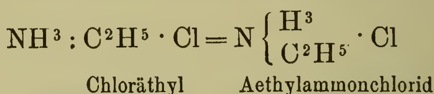
Gleichwie aus NH^3 und H das metallartige Radikal NH^4 = Ammonium entsteht (S. 88 u. 233), so giebt es auch Ammoniumderivate, in welchen statt des H Kohlenwasserstoffe stehen. Die Chloride dieser Körper entsprechen dem Chlorammonium und aus ihnen lassen sich die Basen darstellen, deren alkalische Eigenschaften an die Alkalien erinnern.

Wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch Säureradikale ersetzt, so entstehen Amide, welche meist noch basische Eigenschaften haben. In gewissen Fällen aber verhalten sie sich wie Säuren und heissen dann Aminsäuren.

Werden den Amiden die Elemente des Wassers entzogen, so entstehen Nitrile.

Amine.

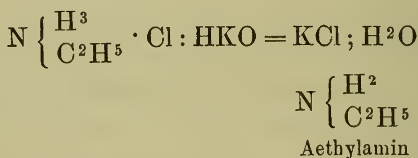
Sie bilden sich auf verschiedene Art, insbesondere durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlor- oder Jodverbindungen der Alkoholradikale. Dadurch entsteht die Chlor- oder Jodverbindung des entsprechenden Ammoniums, aus welcher das Amin durch starke Basen abgeschieden wird. Z. B.:



$$NH^3 : C^2H^5 \cdot Cl = N \begin{cases} H^3 \\ C^2H^5 \end{cases} \cdot Cl$$

Chloräthyl — Aethylammonchlorid

und

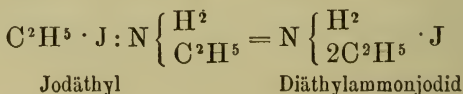


$$N \begin{cases} H^3 \\ C^2H^5 \end{cases} \cdot Cl : HKO = KCl ; H^2O$$

$$N \begin{cases} H^2 \\ C^2H^5 \end{cases}$$

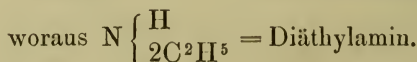
Aethylamin

Durch weitere Einwirkung der Chloride etc. bilden sich dann Amine, in denen zwei oder drei At H. ersetzt sind, z. B.:



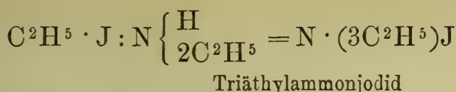
$$C^2H^5 \cdot J : N \begin{cases} H^2 \\ C^2H^5 \end{cases} = N \begin{cases} H^2 \\ 2C^2H^5 \end{cases} \cdot J$$

Jodäthyl — Diäthylammonjodid



woraus $N \begin{cases} H \\ 2C^2H^5 \end{cases}$ = Diäthylamin.

Sowie

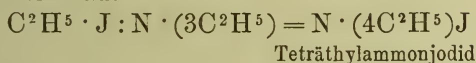


$$C^2H^5 \cdot J : N \begin{cases} H \\ 2C^2H^5 \end{cases} = N \cdot (3C^2H^5)J$$

Triäthylammonjodid

woraus $N \cdot 3C^2H^5$ = Triäthylamin.

Endlich wird aus



$$C^2H^5 \cdot J : N \cdot (3C^2H^5) = N \cdot (4C^2H^5)J$$

Teträthylammonjodid

und dieses liefert bei seiner Zersetzung durch Silberoxyd



$H \cdot O \cdot N(C^2H^5)^4$ = Teträthylammonhydroxyd

d. h. die Basis.

Methylamin $CH^5N = N \cdot H^2(CH^3)$ ein wie Ammoniak riechendes, condensirbares, in Wasser leicht lösliches Gas, dessen Lösung von Säuren neutralisirt wird. Aehnlich ist Dimethylamin $C^2H^7N = N \cdot H(CH^3)^2$, während Trimethylamin $C^3H^9N = N(CH^3)^3$ bei 10° siedet und in der Heringslake gefunden ist.

Aethylamin C^2H^7N, Diäthylamin $C^4H^{11}N$ und Triäthylamin $C^6H^{15}N$ sind ganz ähnliche Körper, die beiden letzteren jedoch viel weniger flüchtig. Aus dem letzten und Jodäthyl entsteht Teträthylammoniumjodid $N(C^2H^5)^4J$, weisse Krystalle, deren Lösung mit Silberoxyd die alkalische und ätzende Basis, das Hydroxyd $HO \cdot N(C^2H^5)^4$ liefert.

Propylamin, Butylamin, Amylamin, deren es verschiedene Isomere giebt, sind ähnliche Körper.

Aus Aethylenchlorid $C^2H^4Cl^2$ und Ammoniak entsteht Aethylendiamin $N^2H^4(C^2H^4)$, der Typus einer Reihe von Diaminen, welche 2 Mol. Ammoniak entsprechen.

Amide.

Diese Klasse von Verbindungen entsteht oft durch Erhitzen der Ammoniaksalze der betreffenden Säuren, indem Wasser sich bildet. Z. B.:



$$NH^4 \cdot C^2H^3O^2 - H^2O = N \cdot H^2(C^2H^3O)$$

Essigs. Ammon — Acetamid

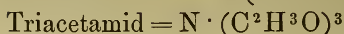


$$N^2H^8 \cdot C^2O^4 - 2H^2O = N^2H^4(C^2O^2)$$

Oxals. Ammon — Oxamid

Acetamid C^2H^5NO krystallisirt, schmilzt bei 78° und siedet bei 222°. Durch weiteren Ersatz des Wasserstoffs entstehen


Diacetamid $= N \cdot H(C^2H^3O)^2$


Triacetamid $= N \cdot (C^2H^3O)^3$

Im Acetamid kann ein At. H sowohl durch andere Säureradikale, als auch durch Aethyl oder durch Metalle ersetzt werden.

Oxamid $C^2H^4N^2O^2$ ist ein krystallinisches fast unlösliches Pulver, welches durch Wasser bei 200° wieder zu oxalsaurem Ammoniak wird.

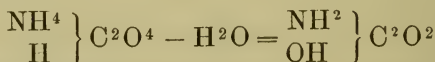
Carbamid CH^4N^2O, das Amid der Kohlensäure, ist der Harnstoff $N^2H^4 \cdot CO$, welcher sich im Harn findet. Unter den mancherlei künstlichen Bildungsweisen ist die zuerst von Wöhler beobachtete durch Umsetzung des cyansauren Ammoniaks die wichtigste.


$$\underset{\text{Cyans. Amm.}}{NH^4 \cdot NCO} = N^2H^4 \cdot CO$$

Man zersetzt cyansaures Kali (S. 288) durch schwefelsaures Ammoniak, und dampft die Lösung des cyansauren Ammoniaks ein. Viergliedrige Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich, bei 120° schmelzend. In der Hitze zersetzt er sich in Cyanursäure und Ammoniak (S. 288). Mit starken Basen oder mit Schwefelsäure, oder über 100° mit Wasser wird er zu Kohlensäure und Ammoniak. Er verbindet sich mit Säuren, mit Salzen etc. Auch kann sein Wasserstoff durch Alkohol- und durch Säureradikale ersetzt werden (zusammengesetzte Harnstoffe).

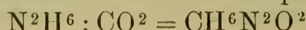
Von Aminsäuren führen wir an:

Oxaminsäure $C^2H^3NO^3$, welche durch Erhitzen von zweifach oxalsaurem Ammoniak entsteht.


$$\left.\begin{matrix} NH^4 \\ H \end{matrix}\right\} C^2O^4 - H^2O = \left.\begin{matrix} NH^2 \\ OH \end{matrix}\right\} C^2O^2$$

Zweif. oxals. Ammon.

Carbaminsäure CH^3NO^2. Aus 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Ammoniak entsteht ein fester Körper


$$N^2H^6 : CO^2 = CH^6N^2O^2$$

carbaminsaures Ammoniak $NH^4 \cdot O \cdot NH^2 \cdot CO$, welches in der Wärme eine Dissociation erleidet und mit Wasser kohlensaures Ammoniak bildet

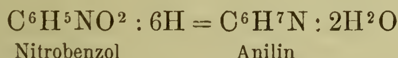

$$CH^6N^2O^2 : H^2O = N^2H^8 \cdot O^2 \cdot CO$$

Die Säure selbst lässt sich nicht isoliren.

An diese Verbindungen reiht sich die Harnsäure $C^5H^4N^4O^3$, die sich im Harn, in Blasensteinen, in den Excrementen der Vögel und Schlangen findet, aus welchen letzteren sie sich leicht darstellen lässt. Sie ist in Wasser kaum löslich. Beim Erhitzen liefert sie Cyanverbindungen und Harnstoff und hinterlässt Kohle. Durch Salpetersäure wird sie in Alloxan $C^4H^2N^2O^4$ und dann in Parabansäure $C^3H^2N^2O^3$ verwandelt. Unter dem Einfluss starker Basen nehmen diese die Elemente des Wassers auf, so dass aus jenem Alloxansäure $C^4H^4N^2O^5$, aus dieser Oxalursäure $C^3H^4N^2O^4$ entsteht, während reducirende Körper das Alloxan in Alloxantin $C^8H^4N^4O^7$ verwandeln.

Wird eine Lösung von Harnsäure in Salpetersäure mit Ammoniak versetzt, so entsteht eine tief rothe Flüssigkeit, aus welcher grüne metallglänzende Krystalle von Murexid, $NH^4 \cdot C^8H^4N^5O^6$, dem Ammoniaksalz der nicht isolirbaren Purpursäure sich abscheiden. Noch zahlreiche anderweitige Verbindungen haben Harnsäure zum Ausgangspunkt.

Auch aus der Reihe der aromatischen Verbindungen gehen Amine hervor, die sich theilweise bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper bilden, daher z. B. im Steinkohlentheer vorkommen. Künstlich lassen sich solche Ammoniakderivate aus den Nitroverbindungen durch reducirende Substanzen darstellen. Z. B. wird Nitrobenzol mit Wasserstoff im Entstehungsmoment in Berührung gebracht, so entsteht Anilin.



$$C^6H^5NO^2 : 6H = C^6H^7N : 2H^2O$$

Nitrobenzol Anilin

Anilin C^6H^7N. Ist im Steinkohlentheer enthalten, wird aber besonders aus dem Benzol desselben erhalten, indem man dasselbe durch Salpetersäure in Nitrobenzol verwandelt, und dieses mit Eisenfeile und Essigsäure behandelt. Eine farblose, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, V. G. 1,026, bei 185° siedend, in Wasser wenig löslich, an der Luft braun werdend und giftig. Es ist Phenylamin = $NH^2(C^6H^5)$ und bildet mit den Säuren krystallisirende Salze.

Aus dem Anilin entspringen zahlreiche Substitutionspro

dukte mit Hülfe der Salzbildner, der Nitrogruppe, der Alkoholradikale etc.

Durch Behandlung von Chlorwasserstoffanilin mit Anilin entsteht Diphenylamin, $NH(C^6H^5)^2$.

Dem Toluol entspricht das in drei isomeren Modifikationen bekannte Toluidin $C^7H^9N = NH^2(C^7H^7)$.

Aus dem rohen Anilin, welches zugleich Toluidin enthält, entstehen durch verschiedene, namentlich oxydirend wirkende Körper die Anilinfarben, welche jetzt eine grosse technische Bedeutung haben, hier aber nur angedeutet werden. Zu den rothen gehören die verschiedenen Rosaniline, deren gewöhnlichstes $C^{20}H^{19}N^3$ als Chlorwasserstoffverbindung Fuchsin genannt wird.

Durch Reduktion von Nitronaphtalin entsteht das Naphtylamin, $C^{10}H^9N = NH^2(C^{10}H^7)$.

Im Steinkohlentheer und im Thieröl (Theer von der Knochendestillation) finden sich noch andere Ammoniakderivate, wie z. B.

Pyridin	C^5H^5N	
Picolin	C^6H^7N,	isomer d. Anilin.
Lutidin	C^7H^9N,	„ „ Toluidin.
Collidin	$C^8H^{11}N$,	„ „ Xylidin (aus Xylol)

u. s. w.

Pflanzenbasen (Alkaloide). In vielen Pflanzenfamilien finden sich, frei oder an Säuren gebunden, kleine Mengen von stickstoffhaltigen Basen, deren Constitution zwar noch unbekannt ist, die aber manche Analogieen mit den Ammoniakderivaten haben. Sie sind in Wasser zum Theil schwer, in Alkohol oder Aether meist leicht löslich, schmecken in der Regel bitter und wirken auf den Organismus grossentheils sehr energisch, einige als starke Gifte, sind aber gleichzeitig sehr wichtige Arzneimittel.

Sie zerfallen in zwei Klassen: 1. flüssige, flüchtige, sauerstofffreie, und 2. feste, nicht flüchtige, sauerstoffhaltige Basen. Zu den ersten gehören Coniin und Nicotin, zu den letzten die übrigen.

Coniin $C^8H^{15}N$ im Schierling (Conium maculatum). Farblos, von widerlichem Geruch, V. G. 0,88, Sied. 168°.

Sehr giftig. Eine ihm isomere Basis Paraconiin, lässt sich aus Butylaldehyd und Ammoniak darstellen.

Nicotin $C^{10}H^{14}N^2$ im Tabak (Nicotiana-Arten), V. G. 1,05, in Wasser leicht löslich, nur im Wasserstoffstrom bei 200° unzersetzt flüchtig, gleichfalls sehr giftig.

Opiumbasen. Im Opium, dem eingedickten Mohnsaft, finden sich mehrere Basen, gebunden an Meconsäure. Die wichtigste ist das Morphin $C^{17}H^{19}NO^3$, mit 1 Mol. Wasser krystallisirend, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich, sehr bitter und giftig. Auch in Säuren und in Kalilauge löst es sich leicht auf. Es bildet krystallisirende Salze, und giebt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd Methylamin. Ausserdem sind Thebain, Codein, Narcotin, Papaverin, Narcein im Opium enthalten.

Cinchonabasen. In der Rinde der Cinchona-Arten, den Chinarinden, finden sich, an Chinasäure gebunden, mehrere Basen, vor allen das Chinin, dessen Menge den Werth der Rinde bestimmt. Chinin $C^{20}H^{24}N^2O^2$ kaum in Wasser löslich, dient zur Bereitung des schwefelsaures Chinis $(C^{20}H^{25}N^2O^2)^2SO^4$, welches mit 8 aq in feinen Nadeln krystallisirt, sehr bitter schmeckt, schwer löslich und ein sehr wichtiges Fiebermittel ist.

Cinchonin $C^{20}H^{24}N^2O$ ist in Alkohol schwerer, als Sulfat leichter löslich. Ausserdem finden sich Chinidin und Cinchonidin in den Chinarinden.

Strychnosbasen. In den Früchten von Strychnos Nux vomica (Krähenaugen), von Str. Ignatii (Ignatiusbohnen) und anderen Arten sind sehr giftige Basen enthalten. Strychnin $C^{21}H^{22}N^2O^2$, nur in wässerigen Alkohol und in Chloroform löslich, sehr bitter, bildet neutrale Salze, von denen das Sulfat dimorph und in seiner viergliedrigen Form sowohl fest wie gelöst Circularpolarisation zeigt. — Brucin $C^{23}H^{26}N^2O^4$ ist weit löslicher.

Atropin $C^{17}H^{23}NO^2$ in Atropa Belladonna (Tollkirsche) und in Datura Strammonium (Stechapfel).

Veratrin $C^{32}H^{52}N^2O^8$ in Veratrum-Arten. Beide sind sehr giftig.

Thein (Caffein) $C^8H^{10}N^4O^2$, ist in Coffea arabica (Kaffe), in Thea-Arten (chinesischer Thee) und in Ilex paraguayensis (Paraguay-Thee) enthalten. Krystallisirt mit 1 Mol. Wasser

in feinen Nadeln, ist etwas schwer löslich, schmilzt bei 225° und lässt sich verflüchtigen. Ist eine schwache Basis.

Theobromin $C^7H^8N^4O^2$ in den Samen von Theobroma Cacao (Kakaobohnen) ist dem Thein seht ähnlich. Aus seiner Silberverbindung lässt sich durch Jodmethyl Thein (Methyl-Theobromin) erhalten.

Durch Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Thein oder von Methylamin auf Monochloressigsäure entsteht Sarcosin $C^3H^7NO^2$, eine schwache Basis. Aus ihm lässt sich Kreatin $C^4H^9N^3O^2$ darstellen, welches im Muskelsaft des Fleisches sich findet, neutral reagirt, aber mit Säuren Salze bildet. Es verwandelt sich leicht in Kreatinin $C^4H^7N^3O$, eine starke Basis, welche im Harn enthalten ist und sich in Kreatin zurückführen lässt, während dieses durch Barytwasser in Harnstoff und Sarkosin zerfällt.

Terpene. Kampher. Harze.

Als Terpene bezeichnet man gewisse natürliche Kohlenwasserstoffe C^5H^8, die ätherischen Oele der Gattungen Pinus, Citrus u. a., also z. B. Terpentinöl, Citronenöl u. s. w. Sie werden mitunter von sauerstoffhaltigen festen oder flüssigen Körpern begleitet, zu deren ersteren der Kampher gehört, und die in die Kategorie der Alkohole, Aldehyde oder Säuren gehören. Die Terpene sind isomere Verbindungen, und in ihren physikalischen Eigenschaften oft sehr verschieden.

Aus dem Stamm der Pinusarten fliesst der Terpentin, ein Gemenge von Harz und Terpentinöl, welche durch Destillation mit Wasser geschieden werden. Die verschiedenen Terpentinöle sind im Geruch, V. G. (etwa 0,9) und im Siedepunkt (der des gewöhnlichen = 160°) verschieden. Manche sind optisch links-, manche rechtsdrehend. Sie lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol. Durch den Einfluss der Wärme, durch Säuren etc. werden sie isomer modificirt, z. Th. in optisch inaktive verwandelt. An der Luft absorbirt das Terpentinöl Sauerstoff (unter Ozonbildung), verharzt sich, und bildet überhaupt bei seiner Oxydation Kohlensäure, Ameisensäure, Essig-ure etc.

Japankampher $C^{10}H^{16}O$, gewöhnlich Kampher genannt,

wird aus Laurus Camphora durch Destillation mit Wasser gewonnen. Krystallisirt sechsgliedrig, riecht durchdringend, hat ein V. G. von 0,985, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, verdunstet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und brennt mit russender Flamme.

Borneokampher $C^{10}H^{18}O$ aus Dryobalanops Camphora, ist ähnlich, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°. Durch Oxydation liefert er den vorigen, und dieser dann Kamphersäure $C^{10}H^{16}O^4$.

Harze sind in Pflanzen weitverbreitete Körper, meist amorph, nur in Alkohol (Aether, flüssigen Kohlenwasserstoffen) löslich, schmelzbar, zersetzen sich in der Hitze und liefern brennbare Gase, brennen deshalb mit russender Flamme. Ein natürliches Harz ist oft ein Gemenge von mehreren. Gleich schwachen Säuren liefern sie mit Basen Verbindungen. Harzseifen sind Alkaliverbindungen dieser Art. Sie enthalten Sauerstoff.

Anhangsweise erwähnen wir zwei natürliche, feste Kohlenwasserstoffe, die als Milchsaft aus gewissen Pflanzen fliessen, nämlich Kautschuk C^8H^{14} aus Ficusarten und anderen Pflanzen, und Guttapercha $C^{10}H^{16}$ aus Isonandra Gutta. Beide erweichen in der Wärme, lösen sich in Schwefelkohlenstoff, Aether, flüssigen Kohlenwasserstoffen, zeichnen sich durch Indifferenz gegen Säuren und Alkalien aus, und finden vielfache nützliche Anwendung.

Kohlenhydrate.

Diesen Namen führt eine Gruppe höchst wichtiger Stoffe des Pflanzenreichs, welche gleich dem Wasser gegen 2 At. Wasserstoff 1 At. Sauerstoff enthalten. Sie sind von bestimmter organischer Struktur (Cellulose, Stärke), oder amorph (Gummi) oder krystallisirt (Zucker). Die löslichen wirken auf das polarisirte Licht. Ihre Zusammensetzung ist eine sehr ähnliche, und zum Theil dieselbe.

A. Cellulose, Stärke, Gummi $C^{12}H^{20}O^{10}$
B. Rohrzucker, Milchzucker $C^{12}H^{22}O^{11}$
C. Traubenzucker, Fruchtzucker $C^{12}H^{24}O^{12}$

A.

Cellulose (Pflanzenfaser) bildet die Substanz der Zellen und Gefässe der Pflanzen, ist aber stets von Auflösungen gewisser Körper (Saftbestandtheile) durchdrungen, oder es sind solche Körper auf ihr abgelagert, wodurch ihr Verhalten gegen Reagentien modificirt wird, wie dies von der Faser des Flachses (Leinenfaser), der Baumwolle, des Hanfs u. s. w. bekannt ist. Da sie von Lösungsmitteln, welche nicht energisch wirken, nicht angegriffen wird, so sucht man sie durch Behandlung mit Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien zu reinigen. Dies gelingt aber nicht bei der Holzsubstanz (Lignose), welche eine verdickte Cellulose ist, auf der sich Stärke, Proteinstoffe u. s. w. abgelagert haben.

Durch Schwefelsäure wird die Cellulose in Wasser löslich; sie geht in eine Art Gummi, und dieses beim Kochen der verdünnten Lösung in Traubenzucker über.

Von mässig verdünnter Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt (S. 271). Durch die reine Säure oder ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure wird sie zu Nitrocellulose (Pyroxylin), wobei 3 bis 4 At. H durch 3 bis 4 At. NO^2 ersetzt werden. Dies ist die Schiessbaumwolle, welche blitzartig abbrennt, und durch Schlag oder Stoss heftig detonirt. Eine Lösung derselben in alkoholhaltigem Aether heisst Collodium, und hinterlässt nach dem Verdunsten die Substanz als durchsichtiges Häutchen. Sie wird bei photographischen Arbeiten zum Ueberziehen der Glasplatten benutzt.

Stärke (Stärkemehl, Amylum) kommt in Samen (Cerealien, Leguminosen), in Wurzeln und Knollen (Kartoffeln), und im Stamm (der Sagopalmen) vor, findet sich aber überhaupt in Pflanzenzellen abgelagert. Zu ihrer Gewinnung werden die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser zerrieben, wobei sich die Stärke in letzterem aufschwemmt und beim Stehen der milchigen Flüssigkeit sich absetzt.

Die Stärke bildet Körner, in Grösse und Form je nach ihrem Ursprunge verchieden, von schichtenförmiger Struktur. Die Körner sind in kaltem Wasser unlöslich, bei 60—70° aber quellen sie auf, und beim Kochen entsteht der Kleister. Durch längeres Kochen mit Wasser entsteht eine links drehende

Lösung. Jod färbt Kleister gleichwie die feste Stärke blau. Durch Erhitzen auf 150—200° wird die Stärke in eine Art Gummi, Dextrin genannt, verwandelt.

Verdünnte Säuren führen beim Kochen dieselbe Umwandlung in Dextrin, sodann aber in Traubenzucker herbei, und dasselbe bewirkt schon in gelinder Wärme die beim Keimen im Malz sich bildende Diastase (S. 265).

. Gummi ist ein allgemein verbreiteter Pflanzenstoff, als dessen Repräsentanten das arabische Gummi (aus Acacia-Arten), das Kirsch- und Pflaumengummi gelten können. Gummi ist im reinen Zustande ungefärbt, amorph, und giebt schon in kaltem Wasser eine klebende Lösung, während es in Alkohol unlöslich ist. Dieselben Eigenschaften besitzt das Dextrin, nur ist seine Lösung rechtsdrehend, die des gewöhnlichen Gummis linksdrehend.

An das Gummi reihen sich der Pflanzenschleim (in Leinsamen, Quittenkernen, Altheewurzeln etc.) und das Pektin, die Ursache der Gallert (Gelee)bildung in Pflanzensäften an.

Gummi wird durch Salpetersäure in Oxalsäure, Weinsäure und eine besondere Schleimsäure verwandelt.

B.

Rohrzucker. Sein Vorkommen beschränkt sich auf das Zuckerrohr, die Runkelrübe, den Zuckerahorn und einige Palmen, aus denen allen er dargestellt wird, doch ist nur die Gewinnung aus Zuckerrohr in tropischen Klimaten und aus Runkelrüben in der gemässigten Zone von Wichtigkeit. Aus dem Zuckerrohr stellt man einen braunen Rohzucker, Muscovade, und einen Syrup, Melasse, dar, deren ersterer in Europa gereinigt (raffinirt) wird. Aus Rüben hingegen wird durch sehr vollkommene Prozesse sofort reiner Zucker gewonnen.

Der Rohrzucker bildet zwei- und eingliedrige Krystalle (Kandis), löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser, und schmeckt daher schon in fester Gestalt süss. Die Auflösung ist optisch rechtsdrehend. Mit gewissen basischen Oxyden (Baryt, Kalk) bildet er feste Verbindungen. Bei 160° schmilzt er und wird amorph (Bonbons), darüber hinaus bräunt er sich, entwickelt dann Zersetzungsprodukte und hinterlässt dann eine

lockere glänzende Kohle. Durch verdünnte Säuren, so wie durch Hefe, verwandelt er sich in gährungsfähigen Traubenzucker.

Milchzucker wird aus der Milch nach Abscheidung des Fetts und Caseins durch Eindampfen der Molken gewonnen. Seine harten Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, lösen sich langsam, schmecken daher nur wenig süss. Auch seine Lösung ist rechtsdrehend. Der bei 150° wasserfrei gewordene wird durch weiteres Erhitzen amorph, wobei noch 1 Mol. Wasser austritt.

C.

Traubenzucker. In vielen Früchten (z. B. Weintrauben), im Honig, im Harn bei der Zuckerharnruhr. Entsteht aus Rohrzucker (s. oben), aus Cellulose und Stärke durch verdünnte Säuren, aus Stärke auch durch die in gekeimter Gerste (Malz) vorhandene Diastase, ein Prozess, welcher die Grundlage der Bierbrauerei und des Branntweinbrennens ist. Er bildet undeutliche Krystalle, schmeckt minder süss als Rohrzucker; seine Lösung ist rechtsdrehend (der durch Säuren entstandene sogenannte Invertzucker ist linksdrehend). Er ist an und für sich gährungsfähig, und liefert mit Hefe Alkohol und Kohlensäure, mit Proteinstoffen Milchsäure und Buttersäure.

Fruchtzucker ist in den Zuckermutterlaugen (Melassen), auch im Honig enthalten, krystallisirt nicht und dreht links.

Versetzt man die Lösung eines Kupfersalzes mit Zucker, so bildet Kaliumhydroxyd eine klare blaue Flüssigkeit. Bei Anwendung von Rohrzucker bleibt dieselbe beim Erhitzen klar, bei Milch- und Traubenzucker scheidet sich rothes Kupferoxydul ab. Ebenso reduciren diese letzteren eine mit Alkali versetzte Silberlösung.

Durch Erhitzen mit Kalilauge bräunt sich Traubenzucker, nicht aber Rohrzucker. Umgekehrt verhalten sich beide gegen Schwefelsäure.

Proteinstoffe.

Im Pflanzen- und Thierorganismus kommt eine Gruppe sehr wichtiger stickstoffreicher Körper vor, welche man Proteinstoffe oder Eiweisskörper nennt. Die Zusammensetzung aller ist vielleicht dieselbe (50—54 pCt. Kohlenstoff, 7 pCt. Wasserstoff, 15,5—16,5 Stickstoff, 22—24 Sauerstoff), und ihre Unterschiede sind wahrscheinlich theils in ihrer Struktur, theils in der Gegenwart anderer Körper (z. B. Kalium oder Natrium, phosphorsaurer Salze) begründet. Ausserdem enthalten sie 1—1,5 pCt. Schwefel. Die meisten scheinen in zwei Zuständen zu existiren, einem löslichen (in Pflanzensäften, im Ei, Blut, Milch etc.) und einem unlöslichen (Muskelfibrin des Fleisches). Die löslichen haben die Eigenschaft, beim Erhitzen ihrer Lösung sich in unlöslicher Form abzuscheiden (das Gerinnen oder Coaguliren). Die unlöslichen haben eine bestimmte organische Struktur (Fasern, Bündel, Kugeln). Getrocknet sind sie amorph, unlöslich in Alkohol und verdünnten Säuren. In Alkalien lösen sie sich auf, ebenso in Essigsäure und mit voiletter Farbe in Chlorwasserstoffsäure. Ihre Lösungen werden durch Metaphosphorsäure, durch Gerbsäure etc. gefällt. Feucht gehen sie rasch in Fäulniss über, wobei zahlreiche Zersetzungsprodukte (auch Schwefelwasserstoff) sich bilden. Bei der trocknen Destillation erfolgt ähnliches. Auch durch Oxydationsmittel entstehen manchfache Verbindungen (Säuren der Essigsäurereihe, Aldehyde, Cyanverbindungen, Glieder der aromatischen Gruppe). Gewisse Reaktionen sind allen gemein, so z. B. die Bildung von Leucin und Tyrosin durch Säuren oder Alkalien, (s. Albumin). Ihre Constitution ist noch ganz unbekannt; nicht einmal ihr Mol. hat sich bisher feststellen lassen.

Im Allgemeinen unterscheidet man Albumin, Fibrin und Casein.

Albumin (Eiweiss). In allen Pflanzensäften ist es aufgelöst enthalten, weshalb dieselben beim Erhitzen gerinnen. Allein der Typus dieser Abtheilung ist das Albumin der Eier. Dampft man die mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösung in gelinder Wärme ab, so bleibt es in löslicher Form zurück, enthält aber unorganische Stoffe, namentlich Natron. Seine Auf-

lösung gerinnt bei etwa 70°. — Albumin ist im Blut, Chylus, der Lymphe aufgelöst, tritt auch in gewissen Krankheiten im Harn auf.

Durch Kochen mit Säuren oder durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bildet das Albumin zwei krystallisirte Körper, Tyrosin, $C^9H^{11}NO^3$, in Wasser schwer löslich, mit den Eigenschaften einer schwachen Säure und Basis, und daneben Leucin, $C^6H^{13}NO^2$, welches leichter löslich ist, und beim Erhitzen in Amylamin und Kohlensäure zerfällt.

Fibrin. Wird Mehl, namentlich Weizenmehl, mit Wasser geknetet, so löst sich Albumin auf, Stärke schwemmt sich fort und es bleibt eine zähe, klebende Masse, Kleber genannt, zurück, dessen in kochendem Alkohol unlöslicher Theil das Pflanzenfibrin darstellt, nahe übereinstimmend mit dem Thierfibrin des Bluts, welches durch Schlagen desselben als fadenziehende weisse Masse sich abscheidet. Beide sind an sich in Wasser unlöslich. Blutfibrin ist in Salpeterlösungen löslich, und wird beim Erhitzen daraus coagulirt. Hierher oder zum Albumin gehört auch der rothe Proteinstoff der Blutkörperchen, das Hämoglobin, welches in Wasser eine rothe Auflösung bildet, etwa 0,5 pCt. Eisen euthält, Gase absorbirt, und sich in einen krystallisirten Körper, Hämatokrystallin verwandeln kann. Das Muskelfibrin (Syntonin) bildet die Hauptmasse der Muskelfaser und weicht in mancher Hinsicht vom Blutfibrin ab.

Casein. In den Bohnen, Erbsen, Linsen u. s. w. ist das in Wasser lösliche Pflanzencasein oder Legumin enthalten, welches durch Essigsäure gallertartig gefällt wird. Aber die ursprüngliche Lösung des Caseins gerinnt nicht beim Erhitzen, sondern bildet nur eine Haut. Hierher gehört auch das Emulsin der Mandeln etc. (S. 282) und der beim Keimen der Gerste sich bildende, Diastas genannte, aber noch nicht rein dargestellte Körper, welcher Stärke in Traubenzucker verwandelt (S. 265). Die dazu erforderliche T. ist etwa 70°. — Das Thiercasein (Käsestoff) findet sich in der Milch und im Eigelb, und wird aus ersterer nach dem Abrahmen und Verdunsten zur Trockne erhalten, indem man das Fett durch Aether entfernt, den Rest auflöst, und Alkohol hinzufügt, wodurch das Casein gefällt wird. An und für sich, ohne Gegen-

wart von Alkalien oder Salzen, scheint es unlöslich zu sein. Seine Lösung verhält sich beim Erhitzen wie die des Legumins. Durch Säuren, auch durch Essigsäure, wird es gefällt. Coagulirt wird es nur durch die innere Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) bei 50 bis 60°, weshalb man sich dieses Mittels bei der Bereitung des Käses bedient, der aus Casein und Fett besteht.

Allgemeines und Theoretisches

in

weiterer Ausführung.

I. Atomenlehre.

Physikalische und chemische Erscheinungen führen nothwendig zu der Vorstellung: jede Art von Materie besteht aus getrennten kleinsten Theilen, Atomen oder Molekülen, welche für chemische oder physikalische Kräfte untheilbar sind.

Physikalische Erscheinungen, welche sich durch die atomistische Hypothese allein, oder mit ihrer Hülfe besser als durch irgend eine andere Vorstellung von dem Wesen der Materie erklären lassen, sind: der Gegensatz des amorphen und des krystallisirten Zustandes, die Heteromorphie, Isomorphie und Enantiomorphie. Ferner die Aggregatzustände, und ihre Aenderung, die Elasticität, Härte, Dichte, die Wärmeerscheinungen (namentlich die Ausdehnung der Körper durch die Wärme), die Wellenbewegung, Polarisation und Dispersion des Lichts und überhaupt alle Aenderungen der Körper, welche man als molekulare bezeichnet.

Nicht weniger nothwendig ist die atomistische Hypothese für die Chemie, denn die allgemeinste chemische Erscheinung, das Entstehen einer Verbindung aus verschiedenen Arten von Materie, welche in der Verbindung überall vorhanden sind, ist mit der Ansicht der Continuität der Materie unvereinbar, da der Raum, den ein Körper erfüllt, nicht zugleich von einem anderen Körper eingenommen werden kann, wogegen sich das

räumliche Nebeneinanderfortbestehen der Bestandtheile einer Verbindung leicht begreift, wenn man sich denkt, jede Art von Materie bestehe aus kleinsten Theilchen, und bei der chemischen Wirkung dringen die kleinsten Theile der einen Art in die Zwischenräume der anderen und werden von diesen festgehalten.

Gleichwie der Begriff „Verbindung“ ein Grundbegriff der Chemie ist und ihr allein angehört, so ist es auch derjenige der Isomerie (S. 25); auch er lässt sich nur unter der Voraussetzung fassen, dass die Anordnung der materiell verschiedenen kleinsten Theile in einer Verbindung eine verschiedene sein könne, so dass das Ganze einen Körper anderer Art, von anderen physikalischen Eigenschaften und von einem anderen chemischen Verhalten darstellt.

Vor allem waren es die Gesetze, nach welchen sich die Körper mit einander verbinden, also das Gesetz der einfachen und das der vielfachen Proportionen, welche der atomistischen Hypothese Eingang in die Chemie verschafften. Denn diese Gesetze erscheinen als eine nothwendige Folge des Bestehens der Körper aus kleinsten Theilen, wenn die Gewichtsverhälthältnisse der eine gleich grosse Zahl von Atomen enthaltenden Massen eine Folge der Gewichtsverhältnisse der einzelnen materiell verschiedenen Atome sind. Diese Idee sprach J. Dalton (1807) zuerst aus, und er ist mithin der Begründer der Atomistik in der Chemie.

Die Vorstellung von den Atomen ist sehr alt. Die griechischen Philosophen Leukippos und Demokritos lehrten, es gebe eine Urmaterie (ἀρχή), welche aus unendlich kleinen untheilbaren Theilchen, Atomen, bestehe, die sich im Weltraum überall befinden und sich darin in jeder Richtung bewegen. Jeder Körper verdanke sein Bestehen der Anzahl, der Lage und der Bewegung der Atome.

Da aber jedes denkbar kleinste Theilchen noch eine gewisse räumliche Ausdehnung besitzen muss, so folgt für unsere Vorstellung eine nicht bis ins Unendliche gehende weitere Theilbarkeit der Materie.

Die Erfahrung giebt uns kein Mittel an die Hand, um die Frage, ob die Materie continuirlich oder theilbar sei, zu entscheiden. Die physikalischen Wissenschaften haben es aber

mit diesem speculativen Gesichtspunkt nicht zu thun, sie fragen nicht, ob die Materie in der Wirklichkeit so sei, sondern sie untersuchen, ob physikalische und chemische Erscheinungen sich besser erklären lassen, wenn wir über das Wesen der Materie die eine oder die andere Annahme (Hypothese) machen. Und da finden wir, dass die Annahme der Continuität die Erscheinungen nicht erklärt, die Hypothese von den Atomen (oder Molekülen) aber mit keiner einzigen Thatsache im Widerspruch steht.

Die wichtigste Schrift über diesen Gegenstand ist: Fechner, Die physikalische und philosophische Atomenlehre. Leipzig 1855.

Nennen wir die kleinsten Theile der Körper Atome oder Moleküle, so müssen wir sie jedenfalls als absolut fest, vollkommen elastisch und undurchdringlich uns denken, denn Raumerfüllung und Schwere sind die ersten Eigenschaften der Materie.

Die Ursache einer Erscheinung, d. h. einer Veränderung an den Körpern nennen wir eine Kraft; die Begriffe: Stoff und Kraft sind unzertrennlich. Schon im Alterthum sprach man die Ansicht aus, dass die Materie unvergänglich sei, und dass die Ursache jeder Veränderung auf der Bewegung der Atome beruhe, allein erst in neuerer Zeit hat die Lehre von der Erhaltung der Kraft die Form einer naturwissenschaftlichen Hypothese erhalten.

Helmholz, Ueber die Wechselwirkung der Naturkräfte. Populäre wissenschaftliche Vorträge. 2. Aufl. 1876.

A. Fick, Die Naturkräfte in ihrer Wechselbeziehung. Würzburg, 1869.

Berthold, Notizen zur Geschichte des Prinzips der Erhaltung der Kraft. Pogg. Ann. 157, 342.

Nennt man die physikalisch kleinsten Theile der Körper Moleküle, so beruht zunächst jede physikalische Veränderung oder Erscheinung auf Bewegung der Moleküle, und dies gilt mithin auch für die Wärmeerscheinungen, so dass wir sagen: Wärme ist eine besondere Art von Bewegung (S. 2). Dieser Satz drückt das Prinzip der von F. R. Mayer begründeten, von Joule experimentell, von Clausius, Krönig u. A. mathematisch bearbeiteten mechanischen Wärmetheorie aus.

Danach sind die Aggregatzustände eine Folge von Molekularbewegung. Im festen Zustande ist die lebendige Kraft derselben nicht gross genug, um die Anziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden; die Moleküle bewegen sich blos um gewisse Gleichgewichtslagen. Im flüssigen Zustande überwindet die lebendige Kraft der Moleküle die Anziehung der einzelnen, aber die Kraft jedes einzelnen vermag nicht, die Gesammtanziehung aller übrigen zu überwinden. Die Moleküle haben keine bestimmte Gleichgewichtslage. Im gasförmigen Zustande überwindet die Kraft des einzelnen Moleküls die Gesammtanziehung aller übrigen. Die einzelnen Moleküle bewegen sich mit constanter Geschwindigkeit geradlinig, werden als vollkommen elastische Massen von den einschliessenden Wänden zurückgestossen, und setzen ihre Bewegung continuirlich in entgegengesetzter Richtung fort. Der Stoss der Moleküle gegen die Wände ist der Druck oder die Spannkraft des Gases, und dieser Druck wächst mit dem Zusammenpressen, weil in dem kleineren Volum die Stösse in Folge der grösseren gegenseitigen Annäherung der Moleküle häufiger werden. Der Druck ist proportional der Temperatur, denn ein erwärmter Körper ist ein solcher, in welchem die Bewegung der Moleküle beschleunigt ist; je höher die Temperatur, um so rascher und um so stärker erfolgen die Stösse gegen die Wände. Zwei Gase haben gleiche Temperatur, heisst: in beiden ist die mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung gleich.

Die mechanische Wärmetheorie fordert also: dass das Volum der Gase umgekehrt proportional sei dem Druck (Boyle's oder Mariotte's Gesetz) und dass das Volum sich durch gleiche Temperaturänderungen um die gleiche Grösse ändert (Gay-Lussac's Gesetz der gleichen Ausdehnungscoefficienten).

Da erfahrungsmässig durch eine Aenderung der Temperatur um 1° ein Gasvolum um $\frac{1}{273}$ verändert wird, so muss die T. 273° unter 0° werden, wenn der Druck = 0 sein soll. Daher pflegt man — 273° den absoluten Nullpunkt zu nennen, bei welchem die Mol.-Bewegung der Gase aufhört.

Mit zunehmender T. kann die Mol.-Bewegung so stark werden, dass solche Mol., in welchen verschiedene Arten von Materie enthalten sind, in diese zerrissen werden. Wärme zersetzt chemische Verbindungen. Wasserdampf wird in Weiss-

glühhitze zersetzt; die Wassermol. liefern Sauerstoff und Wasserstoff, welche bei sinkender T. sich wieder vereinigen (Dissociation).

Die Wärme, d. h. gesteigerte Mol.-Bewegung ruft aber auch chemische Verbindungen hervor. Sauerstoff und Wasserstoff verbinden sich nur unter dem Einfluss von Wärme zu Wasser. Wir sind ja gezwungen, anzunehmen, dass auch die Mol. der sogenannten Elemente durch chemische Kräfte theilbar seien, und dass jedes Mol. wenigstens aus zwei elementaren Atomen bestehe (S. 17). Bei jeder chemischen Verbindung oder Zersetzung haben wir uns eine Spaltung der Mol. in die Atome zu denken. Diese sind es, welche sich zu neuen Mol. vereinigen. Die Gas-Mol. von Sauerstoff und Wasserstoff müssen also durch gesteigerte Bewegung in ihre Atome gespalten werden, wenn eine chemische Wirkung erfolgen soll.

J. R. Mayer, Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur: Ann. d. Chem. u. Pharm. 42,233 (1842). Die berühmte fundamentale Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie.

J. P. Joule über das mechanische Wärmeäquivalent. Phil. Transact. 1850. (Pogg. Ann. Ergbd. 4,601).

R. Clausius: Pogg. A. 79,368. 500. 89,568. 91,601. 93,481. 97,481. 98,173. 100,353. 105,239. 116,73. 120,426. 125,353. 141,124. 142,433. 145,132. 146,308. 585. 150,106.

Krönig, Grundzüge einer Theorie der Gase: Pogg. Ann. 99,153.

Pfaundler, Elementare Ableitung der Grundgleichung der dynamischen Gastheorie. Pogg. A. 144,428.

Lange bevor die heutigen Ansichten über die Natur der Wärme Geltung hatten, entdeckte Gay-Lussac das Gesetz der gleichen Ausdehnungscoefficienten gasförmiger Körper, stellte Amadeo Avogadro (1811) den Satz auf, der seinen Namen trägt. (S. 16).

Essai d'une manière de déterminer les masses rélatives des molécules élémentaires des corps et les proportions, selon lesquelles elles entrent dans les combinaisons. J. d. Physique 73.

Er nannte die physikalisch gleichen Theilchen, die Moleküle, molécules intégrantes, und erklärte sie für Gruppen von physikalisch und chemisch gleichen Theilchen, von Atomen,

molécules élémentaires, und sagte schon, wenn gleiche Volume Wasserstoff, Chlor und Chlorwasserstoff eine gleiche Zahl von Molekülen enthalten, so muss nicht blos das Chlorwasserstoffmolekül, sondern es muss auch jedes Wasserstoff- und jedes Chlormolekül aus zwei elementaren Molekülen (Atomen) bestehen. (S. 17).

Ampère, welcher die Moleküle als particules, die Atome als molécules bezeichnete (Ann. Chim. 90. 1814) war fast der einzige Physiker, welcher Avogadro's Satz zu verfolgen suchte. In der Chemie gelangte er aber lange Zeit nicht zur Geltung, weil man den damaligen Erfahrungen gemäss ihn auf gewisse Elemente (Schwefel) nicht anwenden konnte. Erst seit der Entwicklung der organischen Chemie, seit der Kenntniss der Gas-V. G. auch in hoher T., wandte sich die Aufmerksamkeit der Chemiker ihm von Neuem zu, und seit Clausius bewies, dass er eine nothwendige Folge der mechanischen Wärmetheorie sei, ist er in der Physik und Chemie allgemein angenommen.

Die unmittelbaren, wichtigen Folgerungen, welche sich aus der Annahme des Avogadro'schen Satzes ergeben, sind

1. die Gas-Volumgewichte sind die Gewichte einer gleichen Zahl von Molekülen. (S. 18).

2. die Gas-Volumgewichte verhalten sich wie die Gewichte je eines Moleküls oder wie die Molekulargewichte. (S. 16).

3. Bei gleicher Einheit sind die Gas-Volumgewichte zugleich die Molekulargewichte. (S. 16).

4. Besteht das Molekül der elementaren Gase aus zwei Atomen, so sind, bei gleicher Einheit die Gas-Volumgewichte der Elemente zugleich die Atomgewichte dieser Elemente. (S. 18).

5. Das (durch die Formel ausgedrückte) Molekulargewicht einer Verbindung ist diejenige Menge, welche in Gasform denselben Raum erfüllt, wie zwei Volume irgend eines Gases. (S. 18).

Die Gas-V. G. führen zur Kenntniss der Atg. von Elementen und der Mol. G. der Körper überhaupt. Allein die Zahlen, welche ihre direkte Bestimmung ergiebt, sind in Folge der Methoden nicht so zuverlässig, wie diejenigen, welche wir als die Verbindungsgewichte bezeichnen, und welche durch die Gewichtsanalyse erhalten werden.

Da nun die Vbdgsg. der Elemente den Atg. derselben entweder gleich sind oder zu denselben in einfachen Verhältnissen stehen, so berechnet man die Gas-V. G. von Elementen aus den Vbdgsg., und vergleicht die Werthe mit den direkt beobachteten. So ist*) das Gas-V. G. für

	Berechnet	Beobachtet	
Stickstoff	14,044 (14)	14,037	Regnault
Chlor	35,457 (35,5)	35,85	bei 20°
		35,41	bei 200° Ludwig
Brom	79,952 (80)	80,06	Mitscherlich
Jod	126,85 (127)	125	Bineau
		126	Dumas
Schwefel	32	32,2	Deville
Phosphor	62	62,8	Deville
		62,9	Dumas
Quecksilber	100	101,1—101,6	Dumas
		96,8	Bineau
		99	v. Meyer
Arsen	150	155	Mitscherlich
		147,4—153	Deville
Kadmium	56	56,9	Deville.

Die direkte Bestimmung der Gas-V. G. ist um so weniger genau, weil schwieriger, je höher die T., bei welcher sie erfolgt.

Dieselbe Erfahrung macht man bei Verbindungen, deren Gas-V. G. aus ihrer Gewichtszusammensetzung berechnet wird.

	Berechnet	Beobachtet	
Kohlensäure	22	22,13	Regnault
Phosphorwasserstoff	17	16,0—17,7	H. Rose
Schwefelsäureanhydrid	40	43,3	Mitscherlich
Arsenige Säure	198	200	Mitscherlich

Die Untersuchungen der Physiker haben gelehrt, dass das Mariotte'sche Gesetz nur innerhalb gewisser Grenzen von Druck und Temperatur gilt, und dass besonders solche Gase, welche sich leicht verdichten (Dämpfe) ihm oft erst in einer gewissen T., die weit über ihrer Condensations-T. liegt, folgen. Erst dann besitzen sie die Eigenschaften vollkommener Gase,

*) Wenn Sauerstoff = 16 ist.

d. h. erst dann sind in Folge der beschleunigten Bewegung der Mol. die vorher zu Gruppen zusammengeballten Aggregate derselben in die Einzelmoleküle zerrissen. Daher kommt es, dass manche Gase in der Nähe ihrer Entstehungstemperatur eine viel grössere Dichte besitzen, als in höheren Temperaturen.

Das wichtigste bekannte Beispiel ist der Schwefel, dessen Gas-V. G. bei 450° entsteht, und gefunden wurde

bei 500°	= 93,9—95,6	Dumas
	= 99,7	Mitscherlich
600°	= 72	Deville
700°	= 40	„
862—1040°	= 32,2	„

Also erst von 862° ab wird die Dichte des Schwefelgases constant = 32, d h. das Gas-V. G. gleich dem Atg.; bei 500° ist jenes = 96 oder dreimal so gross. Ein Gas-Mol. von 500° enthält 6 Atome, spaltet sich durch Erhitzen, und liefert bei 862° 3 Mol., deren jedes 2 At. enthält.

Vor Deville's Entdeckung war also der Satz von Avogadro auf den Schwefel nicht anwendbar.

Nach Versuchen von V. Meyer und von Crafts erfahren Chlor, Brom uud Jod in sehr hohen T. eine bedeutende Verminderung ihres Gas-V. G.

	Chlor	Brom	Jod
Normal	35,5	80	127
bei	1200° 23,6	1570° 52,6	840° 98
			1000° 83

V. Meyer: Ber. d. chem. Ges. 1879, 1428. 1880, 394. 1103.

Crafts: C. rend. 90. Ber. d. ch. G. 1880, 851.

Lieben machte darauf aufmerksam, dass diese Erscheinung vielleicht die Folge eines anderen Ausdehnungscoeff. dieser Gase in hoher T. sei, wenn man nicht eine Spaltung der Mol. in Atome annehmen will. Eine solche würde, wenn sie vollständig wäre, für Chlor 17,75, und wenn sie sich auf die Hälfte beschränkte, 23,7 ergeben.

C. rend. 1876. Aout. — Vgl. A. Naumann: Ber. d. ch. Ges. 1880, 1050.

Die Essigsäure siedet bei 118°. Ihr Gas-V. G. wurde gefunden

bei 125° = 46,2 Cahours.
130° = 40,5 Dumas. Bineau.
150° = 39,3 Cahours.
230° = 30,6 „
350° = 30 „

Erst in einem Abstand von über 100° vom Siedepunkt erlangt der Dampf die constante Dichte von 30°.

Ein anderes schönes Beispiel ist das Stickstoffdioxyd, dessen Gas-V. G. bei niederer T. bis 38, von 100° ab aber etwa 23 gefunden wird.

Da die Formel $NO^2 = 46$, so lässt sich schliessen, dass der Körper in höherer T. $= NO^2$, in niederer $= N^2O^4$ sei, und aus den Versuchszahlen kann man berechnen, wie viel von N^2O^4 bei der betreffenden Temperatur in $\frac{NO^2}{NO^2}$ gespalten wurde.

II. Die Atomgewichte der Elemente.

Die Feststellung der Atg. ist eine der wichtigsten aber auch schwierigsten Aufgaben.

Wenn sich die Elemente nur in einem Verhältniss mit einander verbänden, so wäre die Annahme, dass dies in dem Verhältniss je eines At. geschähe, die einfachste. Dann brauchte man nur die Zusammensetzung dieser Verbindungen zu ermitteln, um die Atg. der einzelnen Elemente zu erhalten. (Die Vbdgsgew. wären zugleich die Atg.) Da aber das Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse fest begründet ist, so werden die thatsächlich gefundenen Vbdgsg. der Elemente möglicherweise Vielfache oder Bruchtheile der Atg. sein können. Der absolute Werth der Atg. hängt also ab: 1. von den Vbdgsg. und 2. von einer Annahme (Hypothese), bezüglich der relativen Zahl der Atome in den zur Bestimmung jener benutzten Verbindungen.

Das Eisen hat zwei Oxyde; im Eisenoxydul sind 3,5 Th. Eisen mit 1 Th. Sauerstoff (56 : 16), im Eisenoxyd sind 3,5 Th. Eisen mit 1,5 Th. Sauerstoff (2,33 Eisen mit 1 Sauerstoff = 37,33 : 16) verbunden. Nimmt man an, das Eisenoxydul sei FeO, so ist Fe = 56. Dann ist Eisenoxyd $= Fe^2O^3$. Nimmt

man aber an, das Eisenoxyd sei FeO, so ist Fe = 37,33, und dann ist das Oxydul = Fe^3O^2.

Im Kupferoxydul sind 63,4 Kupfer mit 8 Th., im Kupferoxyd mit 16 Sauerstoff verbunden. Nimmt man an, das Oxydul sei CuO, so ist Cu = 2 × 63,4 = 126,8 und dann ist das Kupferoxyd = CuO^2. Nimmt man aber an, letzteres sei CuO, so ist Cu = 63,4 und dann ist das Oxydul = Cu^2O.

Die Chemiker haben beim Eisen der ersten, beim Kupfer der zweiten Annahme den Vorzug gegeben.

Bevor wir die Gründe eines solchen Verfahrens untersuchen, deuten wir den Weg an, wie wir die Verbindungsgewichte der Elemente ihrem relativen Werth nach bestimmen. Die dazu dienenden Versuche setzen ganz reine Substanzen, einfache Methoden, genaue Wägungen und Vermeiden aller Fehlerquellen voraus. Allein kein noch so einfacher Versuch führt zu einem absolut richtigen Resultat; bei jeder Wiederholung ergiebt sich eine, wenn auch geringe Abweichung im letzteren. Indem man aus einer grösseren Zahl von Versuchen das Mittel zieht, sucht man der Wahrheit möglichst nahe zu kommen.

Die Versuche sind theils synthetische, theils analytische. Zu den ersten gehört z. B. die Verwandlung eines Elements in sein Oxyd. Wie verbrennen eine gewogene Menge Kohlenstoff (Diamant) in Sauerstoff und bestimmen das Gewicht der entstandenen Kohlensäure. Wir finden, dass 1 Th. Kohlenstoff sich mit $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff zu $3\frac{2}{3}$ Kohlensäure verbindet. Wir kennen nun die Zusammensetzung dieser letzteren genau: sie enthält auf 16 Th. Sauerstoff 6 Th. Kohlenstoff. Allein wir wollen sogleich bemerken, dass hieraus noch nichts über das Atg. des Kohlenstoffs folgt, da C = 6 wäre, wenn die Säure als CO, dass es aber = 12 wäre, wenn sie als CO^2 betrachtet wird.

Zu den einfachsten analytischen Verfahren gehört die Reduktion eines Oxyds in Wasserstoff, die auf eine ganze Anzahl von Oxyden anwendbar ist. Wenn auch hierdurch die Zusammensetzung der Oxyde gegeben ist, so folgt doch aus dem oben für Eisen und Kupfer Gesagten, dass das Vbdgsg. nicht immer das Atg. sein kann.

Bei vielen Elementen sind die Methoden bei weitem weniger einfach.

Sehr lehrreich ist es, den Gang zu verfolgen, den Berzelius vorgezeichnet hat, um die Atg. von Kalium, Silber und Chlor zu bestimmen, weil wir ihm die Kenntniss der Atg. hauptsächlich verdanken. Es sind hierbei drei Aufgaben zu lösen.

I. Bestimmung des Mol. des Chlorkaliums. Hier ist weder die direkte Synthese noch Analyse möglich; es bedarf eines Umweges. Chlorsaures Kali zersetzt sich beim Erhitzen in Sauerstoff und Chlorkalium, dessen Menge sich leicht bestimmen lässt. Berzelius fand, dass 100 Th. chlorsaures Kali 60,85 Chlorkalium liefern, indem 39,15 Sauerstoff entweichen. Um hiernach das Mol. des Chlorkaliums zu berechnen, bedarf es schon der Annahme, dass das chlorsaure Kali $KClO^3$ sei, d. h. dass es in 3 At. Sauerstoff = 48 und 1 Mol. KCl zerfällt. Dann haben wir

$$39{,}15 : 60{,}85 = 48 : x \quad x = 74{,}6$$

Also ist KCl = 74,6.

II. Bestimmung des Mol. des Chlorsilbers. 100 Th. Chlorkalium wurden in Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt und gaben 192,4 Chlorsilber. Unter der Annahme, beide Salze seien RCl, hat man

$$100 : 192{,}4 = 74{,}6 : x \quad x = 143{,}53.$$

Dann ist AgCl = 143,53.

III. Zusammensetzung des Chlorsilbers. Berzelius fand, dass 100 Th. Silber sich mit 32,75 Chlor verbinden.

Nun ist

$$132{,}75 : 100 = 143{,}53 : x \quad x = 108{,}12$$

Also Ag = 108,12.

Ferner

$$143{,}53 - 108{,}12 = 35{,}41$$

Also Cl = 35,41.

Endlich

$$74{,}6 - 35{,}41 = 39{,}19$$

Also K = 39,19.

Für die heutige Kenntniss der Atg. bilden die durch ihre Genauigkeit unübertoffenen Versuche von Berzelius die Grundlage. Der späteren Arbeiten von Stas, welche die Lösung

einer theoretischen Frage bezweckten, wird ein anderes Kapitel erwähnen*).

Einheit der Atomgewichte. Als solche gilt der Wasserstoff. Dabei wird aber vorausgesetzt, dass die Gas-V. G. von H und O = 1 : 16 seien. Nun sind sie aber gefunden =

1,0616 : 16 = 1 : 15,07	Biot u. Arago (1807)
0,9987 : 16 = 1 : 16,02	Berzelius u. Dulong (1819)
1,00256 : 16 = 1 : 15,96	Dumas (1842)
1,00348 : 16 = 1 : 15,939	Erdmann u. Marchand
0,99936 : 16 = 1 : 16,010	Erdmann u. Marchand
1,00224 : 16 = 1 : 15,96	Regnault
1,00238 : 16 = 1 : 15,963	Thomsen.

Deshalb ist eigentlich $\frac{1}{16}$ vom Atg. des Sauerstoffs die Einheit.

Atomgewichte von Elementen, deren Verbindungen mit Wasserstoff oder Chlor gasförmig sind. Unter den Elementen der Sauerstoffreihe gehören hierher: Bor, Silicium, Kohlenstoff, Titan, Zinn, Antimon u. s. w.

In HCl, H^2O, H^3N ist die Menge des mit 1 oder 2 oder 3 Th. Wasserstoff verbundenen Elementes, d. h. 35,5 Chlor, 16 Sauerstoff, 14 Stickstoff das Gewicht je eines Atoms derselben, weil diese Gewichte zugleich die Gas-V. G. sind. Ein Mol. jener Verbindungen = 2 Vol. Gas enthält mithin 1 At. des betreffenden Elements.

Nach Analogie nimmt man an, dass überhaupt die in 2 Vol. = 1 Mol. einer Wasserstoff- (oder Chlor-)verbindung enthaltene Menge eines Elements das Gewicht eines Atoms desselben sei. Die in 1 Mol. einer Verbindung enthaltene Menge eines Elements muss wenigstens = 1 At. sein; sie kann aber auch = n At. sein. Dies kommt in Betracht, wenn das Element sich in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff oder Chlor verbindet. Das Atg. eines Elements ist offenbar die kleinste Menge, welche in 1 Mol. seiner Verbindungen gefunden wird. Deshalb ist es in der an Wasserstoff oder Chlor reichsten zu suchen.

---

*) Ausser dem Lehrbuch von Berzelius vgl. Strecker, Theorieen und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte, Braunschweig 1859.

Kohlenstoff. In der wasserstoffreichsten oder kohlenstoffärmsten Verbindung, dem Grubengas, sind 3 Th. Kohlenstoff mit 1 Th. Wasserstoff verbunden. Das Gas-Vol. G. ist 8, also wiegen 2 Vol. = 1 Mol. 16; in 16 Th. sind 12 Th. Kohlenstoff mit 4 Th. (4 At.) Wasserstoff verbunden. Deshalb setzen wir C = 12, und Grubengas = H^4C.

Silicium. In dem chlorreichsten Siliciumchlorid stecken 7 Th. Silicium gegen 35,5 (1 At.) Chlor; sein Gas-Vol. G. ist 85, sein Mol. also 170. In 170 Th. sind daher $4 \cdot 7 = 28$ Silicium gegen $4 \cdot 35{,}5 = 142$ (4 At.) Chlor enthalten. Daraus folgt Si = 28 und das Chlorid = $SiCl^4$.

Bor. Wir kennen nur eine Chlorverbindung, in welcher $3\frac{2}{3}$ Th. Bor mit 35,5 (1 At.) Chlor vereinigt sind. Ihr Gas-Vol. G. ist 58,75, also 2 Vol. = 1 Mol. = 117,5. In 117,5 Th. Chlorbor sind aber $3 \cdot 3\frac{2}{3} = 11$ Th. Bor mit $3 \cdot 35{,}5 = 106{,}5$ Th. (3 At.) Chlor vereinigt. Wir sagen daher, das Atg. des B sei = 11, und das Chlorid = BCl^3.

Der angeführten Regel würde es nicht entsprechen, wenn man in dem Mol. solcher Verbindungen mehr als 1 At. des Elements annehmen wollte, also z. B. Chlorsilicium betrachten wollte

als Si^2Cl^4
oder Si^4Cl^4,

wodurch Si = 14 oder 7 würde. Dass dies nicht thunlich sei, schliesst man daraus, dass nur 28 dem Gesetz der gleichen Atomenwärme entspricht.

Gerade aber dieses Gesetz zwingt unter Umständen, von jener Regel abzuweichen.

Eisenchlorür ist = 35,5 Chlor und 28 Eisen
Eisenchlorid „ = 35,5 „ „ 18,66 „

Das letztere führt zum Atg. des Eisens, da man sein Gas-Vol. G. = 162,5 kennt. Mithin ist sein Mol. = 325, und in diesen 325 Th. sind $6 \cdot 35{,}5 = 213$ (6 At.) Chlor mit 112 = $4 \cdot 28$ Th. Eisen verbunden. Das Atg. des Eisens ist demnach = 112, das Chlorid = $FeCl^6$, woraus weiter folgt, dass das Chlorür = $FeCl^4$ sei.

Allein dann würde auch das Eisenoxyd = FeO^3, das Oxydul = FeO^2 sein. Da nun diese Formeln nicht im Einklang mit anderen sind, und da das Gesetz der gleichen Atomen-

wärme für das Eisen die Zahl 56 fordert, so betrachtet man das Chlorid als $Fe^{2}Cl^{6}$, während das Mol. des seines Gas-V. G. nach unbekannten Chlorürs entweder $Fe^{2}Cl^{4}$ oder $FeCl^{2}$ ist. Die beiden entsprechenden Oxyde sind dann $Fe^{2}O^{3}$ und $Fe^{2}O^{2}$ oder FeO.

Atomgewichte von Elementen, welche keine gasförmig wägbaren Verbindungen bilden. — Durch Versuche lässt sich das Gewichtsverhältniss zwischen einem solchen Element und Sauerstoff oder Chlor in seinen Verbindungen mehr oder minder genau feststellen. Bezogen auf 8 Th. Sauerstoff oder 35,5 Chlor, heisst das betreffende Gewicht das Verbindungsgewicht (Aequivalent) S. 11.

Nun sahen wir, dass schon bei gasförmigen Elementen die Gas-Vol. G., d. h. also auch die Atomgewichte den Vbdgsg. entweder gleich sind oder (wie bei Sauerstoff und Schwefel) in einem einfachen Verhältniss zu diesen stehen (S. 22). Dass dieselbe Verschiedenheit auch für die nicht gasförmigen Elemente angenommen werde, wurde gleichfalls schon bemerkt (S. 22).

Wenn die Erfahrung lehrt, dass 35,5 Th. = 1 At. Chlor sich verbinden mit

108	Th.	Silber	zu	Chlorsilber	
103,5	„	Blei	„	Chlorblei	
65,33	„	Gold	„	Goldchlorid	
49,5	„	Platin	„	Platinchlorid,	48.6

so sind diese Zahlen die Vbdgsg. dieser Elemente, und wenn man annimmt, dass alle diese Chloride = RCl seien, so würden sie zugleich die Atg. sein. Allein man schreibt:

Chlorsilber	AgCl,	also	Ag = 108	
Chlorblei	$PbCl^{2}$	„	Pb = 207	
Goldchlorid	$AuCl^{3}$	„	Au = 196	
Platinchlorid	$PtCl^{4}$	„	Pt = 198	194.5

Also nur beim Silber nimmt man Atg. = Vbdgsg.; dagegen setzt man 1 At. Blei = 2, 1 At. Gold = 3, 1 At. Platin = 4 Vbdgsg. oder Aeq.

Der Grund ist der, dass nur unter diesen Annahmen alle solche Atg. dem Gesetz der gleichen Atomenwärme entsprechen, welches man als das sicherste Hülfsmittel zur Feststellung der Atg. fester Elemente ansieht.

Das Gesetz der gleichen Atomenwärme (Gesetz von Dulong und Petit).

Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper bedürfen ungleicher Wärmemengen, damit ihre T. sich um eine gleiche Grösse sich erhöhe; sie besitzen eine ungleiche Wärmecapacität. Dieselbe Wärme, welche 1 Th. Wasser um 1° erwärmt, erwärmt 1 Th. Quecksilber um 30°. Bezogen auf Wasser = 1 heisst die Wärmecapacität eines Körpers seine specifische Wärme. Dieselbe ist für Quecksilber $= \frac{1}{30} =$ 0,0333.

Die Bestimmung der sp. W. erfolgt nach Methoden, welche die Physik lehrt (Mischungs-Erkaltungsmethode). Die Resultate sind jedoch nur vergleichbar, wenn gewisse Bedingungen erfüllt sind, denn die sp. W. eines Körpers ändert sich mit der T., sie ist verschieden je nach dem molekularen (amorphen oder krystallisirten) Zustande der Substanz, noch mehr in den verschiedenen Aggregatzuständen (die sp. W. von Eis oder von festem Jod und die des Wassers oder des geschmolzenen Jods verhalten sich = 1 : 2).

Bereits 1819 fanden Dulong und Petit, dass die sp. W. der festen Elemente sich umgekehrt verhält wie deren Atg. Ihre Versuche umfassten jedoch nur eine gewisse Zahl von Elementen, und die Atg. derselben waren damals von Seiten der Chemiker theilweise nicht sicher festgestellt. Durch Regnault's Versuche (1840) wurde jedoch das sogenannte Dulong-Petit'sche Gesetz im Ganzen bestätigt.

Die sp. W. von Wismuth und Eisen ist = 0,0308 : 0,1138 = 1 : 3,7.

Die Atg. beider sind = 208 : 56 = 3,7 : 1

Das Produkt aus dem Atg. eines Elements und seiner sp. W. ist eine constante Zahl.

Wismuth	0,0308 × 208 = 6,40
Eisen	0,1138 × 56 = 6,38.

Wenn das Gesetz volle Gültigkeit hat, so lässt sich aus der sp. W. eines festen Elements sein Atg. berechnen, denn wenn a = Atg., s = sp. W. und n = 6,4, so ist

$$a \cdot s = n ; a = \frac{n}{s} ; s = \frac{n}{a}$$

Dadurch erlangt die sp. W. der Elemente eine grosse Bedeutung für die Chemie.

Für Silber ist s $= 0{,}057$ also $Ag = \frac{6{,}4}{0{,}057} = 112{,}3$

„ Blei „ $= 0{,}031$ „ $Pb = \frac{6{,}4}{0{,}031} = 206{,}4$

Hieraus folgt zunächst, dass das Atg. des Bleis nicht 103,5 (das Vbdgsg.) sondern das Doppelte sein muss. (S. 347). Allein man sieht zugleich, dass das Gesetz von Dulong und Petit keine genaue Berechnung der Atg. zulässt, da Ag = 108 (108,12 Berzelius, 107,93 Stas), und Pb = 207 ist. Allein es gewährt ein Mittel, um zu entscheiden, ob ein chemisch bestimmtes Atg. etwa zu verdoppeln sei. In der That erhält man den Werth der sp. W. je nach der Methode etwas verschieden, der Werth von n ist deshalb eigentlich nicht constant.

Die spec. W. der festen Körper nimmt mit der T. zu, wenngleich bei vielen nicht bedeutend*). Deshalb ergaben die Versuche von Regnault, Kopp u. A. für die Mehrzahl der Elemente, dass das Dulong-Petit'sche Gesetz für sie im Allgemeinen gelte. Allein Kohlenstoff, Bor und Silicium schienen eine Ausnahme zu machen. Indessen zeigte F. Weber, dass man bei diesen Elementen die Bestimmungen zwischen sehr verschiedenen Temperaturintervallen ausgeführt, und die sp. W. um so grösser gefunden hatte, je grösser die Summe der Grenztemperaturen des benutzten Intervalls war. Hieraus liess sich schliessen, dass bei diesen Elementen die sp. W. mit steigender T. in weit grösserem Verhältniss zunehme, als bei den übrigen.

Für Kohlenstoff (Diamant) war die sp. W. = 0,1469 von Regnault, und = 0,1483 von Bettendorff gefunden. Ist C = 12, so wird n = 1,76 oder 1,78, und diese Zahlen verhalten sich zu 6,4 = 1 : 3,6.

Für das krystallisirte Bor hatten Regnault und Kopp 0,23 gefunden. Da B = 11 ist, so wäre n = 2,53.

Für das krystallisirte Silicium fand Regnault 0,177. Da Si = 28, so würde n hier = 4,95 sein.

*) Sie ist bei Platin zwischen 0° und 100° = 0,0335, zwischen 0° und 1000° = 0,0373.

Seine Versuche führten Weber zu dem Resultat, dass bei diesen Elementen die sp. W. mit wechselnder T. ausserordentlich verschieden ist, dass sie mit letzterer stetig zunimmt und endlich bei einer gewissen T. nahezu constant wird. Diese T. ist für Diamant und Bor nahe 600°, für Silicium 200°. Die sp. W. des Kohlenstoffs steigt um das 7fache, die des Bors um das $2\frac{1}{2}$fache, wenn die T. von $-50°$ bis 600° steigt.

In der That sind die gefundenen Endwerthe

	Sp. W.	n
Kohlenstoff (Diamant)	0,46	5,5
Bor	0,50	5,5
Silicium	0,205	5,8

Die sp. W. der Elemente ist also keine constante; sie hängt ab, nicht blos von ihrer chemischen Natur, sondern auch von ihrem physikalischen Zustand, namentlich von den durch die Wärme erzeugten Molekularveränderungen, denn in der beobachteten sp. W. ist ein noch nicht bestimmbarer Antheil von Wärme mit eingeschlossen, welcher zur Ausdehnung und zu innerer Arbeit verbraucht wird.

Indessen treten die drei genannten Elemente jetzt doch in die Reihe der übrigen, und das Dulong-Petit'sche Gesetz gilt für alle. Wenn, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, die Zahl n nicht immer dieselbe ist, so wird durch spätere Ermittelung der Grenzwerthe (der T., bei welcher die sp. W. constant wird) sich vielleicht eine grössere Uebereinstimmung ergeben.

Kopp hatte gefunden, dass die abnorme niedrige Atomenwärme des Kohlenstoffs, Bors und Siliciums auch in den Verbindungen dieser Elemente wiederkehrt, und Weber überzeugte sich, dass die sp. W. gasförmiger und flüssiger Kohlenstoffverbindungen von der T. abhängt. Die physikalische Ursache der Aenderung der sp. W. ist also nicht im Mol., sondern im Atom zu suchen.

Wenn die sp. W. von Wasserstoff und Sauerstoff in Verbindungen ebenso constant bei wechselnder T. ist, wie im freien Zustande, so kann man aus der bei verschiedenen T. beobachteten sp. W. der Verbindungen von C mit H, von C mit O und von C mit H und O die sp. W. des Kohlenstoffs der Verbindung als einer Funktion der T. berechnen. Die Natur dieser

Funktion variirt aber nach Weber für jede einzelne Verbindung, und es ist z. B. die sp. W. des Kohlenstoffs für jede T. in CO^2 eine andere wie in CO. Hieraus schliesst Weber auf eine andere Natur des Kohlenstoffatoms in den einzelnen Verbindungen.

Die Ursache der Aenderung der sp. W. mit der T. liegt vielleicht darin, dass das Atom selbst ein der Veränderung fähiger Complex kleinerer Theilchen ist.

Specifische Wärme, Atomgewicht und Atomwärme der festen Elemente.

	Sp. W.		Atg.	n
Lithium	0,941	Regnault	7	6,6
Bor	0,5 (600°)	F. Weber	11	5,5
Kohlenstoff (Diamant)	0,46 (600°)	W.	12	5,5
Natrium	0,293	R.	23	6,7
Magnesium	0,250	R.	24	6,0
	0,245	Kopp		5,9
Aluminium	0,214	R.	27,3	5,8
	0,202	K.		5,5
Silicium	0,205 (200°)	W.	28	5,8
Phosphor gelber	0,189	R.	31	5,8
	0,202	K.		6,2
rother	0,17	R.		5,3
Schwefel, rhombisch kryst.	0,1764	R.	32	5,6
	0,1712	Bunsen		5,5
Kalium	0,169	R.	39	6,6
Calcium	0,167	B.	40	6,7
Chrom	0,1 (zu niedrig)	K.	52	5,2
Mangan	0,1217	R.	55	6,5
Eisen	0,1138	R.	56	6,4
	0,112	K.		6,3
Nickel	0,107	R.	58 (?)	6,2
Kobalt	0,107	R.	59 (?)	6,3
Kupfer	0,095	R.	63,4	6,0
Zink	0,095	R.	65	6,2
	0,0935	B.		6,1

		Sp. W.		Atg.	n
Gallium		0,079	Berthelot	69,9	5,5
Arsen	kryst.	0,083	Wüllner	75	6,2
	amorph	0,076	W.		5,7
Selen	körnig	0,084	W.	79	6,6
	amorph	0,095 — 0,115	W.		7,5—9,1*)
Brom,	fest	0,084	R.	80	6,7
Zirkonium		0,066	Mixter und Dana	90	5,9
Molybdän		0,072	R.	96	6,9
Ruthenium		0,061	B.	104 (?)	6,3
Rhodium		0,058	R.	104 (?)	6,0
Palladium		0,059	R.	106	6,3
Silber		0,057	R.	108	6,1
Kadmium		0,0567	R.	112	6,3
		0,0542	K. u. B.		6,1
Indium		0,057	B.	113,7	6,5
Zinn		0,056	R.	118	6,6
Antimon		0,0508	R.	122	6,4
				120	6,9
Jod		0,054	R.	127	6,9
Tellur	kryst.	0,0474	R.	128	6,1
	amorph	0,0516	R.		6,6
Cer		0,05	Mendelejew	138	6,9
		0,0448	Hillebrand		6,2
Lanthan		0,0448	H.	139	6,2
Didym		0,0456	H.	144	6,5
Wolfram		0,0334	R.	184	6,1
Gold		0,0324	R.	196	6,3
Platin		0,0324	R.	198	6,4
Iridium		0,0326	R.	193	6,3
Osmium		0,0311	R.	198 (?)	6,1
Quecks.	fest	0,0317	R.	200	6,3
	flüssig	0,0333	R.		6,6
Thallium		0,0335	R.	204	6,8
Blei		0,031	R.	207	6,5
Wismuth		0,0308	R.	208	6,4

*) Regnault fand für beide Modifikationen gleiche sp. W. (0,074 (n = 5,8).

Die sp. W. des Berylliums ist neuerlich von Reynolds = 0,642, von Nilson = 0,408 gefunden. Ist Be = 9,3, so ist n im ersten Fall = 6,0, im letzten = 3,8. Nilson schloss daraus, dass Be = 14 (Beryllerde = Be^2O^3) sei, weil dann n = 5,7 wird.

L. Meyer äusserte Zweifel über die Grösse des von Awdejew bestimmten Atg. des Berylliums, und vermuthete einen Fehler in Nilsons Bestimmungen. Brauner erinnerte daran, dass die Atomwärme des Berylliums sich wie die von C, B, Si mit der T. wohl ändern könnte (sie wurde nur von 0° bis 100° bestimmt).

Das Produkt aus dem Atg. und der sp. W. fester Elemente ist 5,5 bis 6,6, im Mittel nahe 6,4. Nimmt man volle Uebereinstimmung an, so lautet das Gesetz: die Atomwärme der festen Elemente ist gleich gross.

Es lässt sich nicht läugnen, dass die jetzt allgemein angenommenen, und auf Grund dieses Gesetzes festgestellten Atg. die zweckmässigst gewählten sind, wenngleich kein zwingender Grund für die Annahme gleicher Atomwärme vorhanden ist, und man ebensowohl behaupten könnte, dass bei gewissen Elementen nicht Gleichheit, sondern Proportionalität jener stattfinde.

Regnault: Ann. Ch. Phys. (2) 73,5 (3) 1,29 26,261. 67,5.
Kopp: Ann. Ch. Pharm. 3. Suppl. 1,289.
F. Weber: Pogg. Ann. 147,311. Ber. d. ch. Ges. 1872. 303.
Bunsen: Pogg. Ann. 141,1.
Wüllner: Pogg. Ann. 133,293.

Die Isomorphie als Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente.

Mitscherlich verdanken wir die wichtige Entdeckung, dass Verbindungen, welche man für analog zusammengesetzt halten muss, gleiche Krystallform haben, isomorph sind. Analog zusammengesetzte Verbindungen sind aber solche, deren Mol. denselben Bau (gleiche Constitution) besitzen, deren Elementaratome, obwohl theilweise oder ganz materiell verschieden, nach Zahl und Gruppirung gleich sind.

Als analoge oder entsprechende Verbindungen bezeichnet

man auch Sauerstoff- (Schwefel-) und Chlor- (Brom-, Jod-)verbindungen, in denen die Zahl der Atome ungleich ist ($PbO = PbCl^2$, $HgS = HgCl^2$ u. s. w. Solche sind nicht isomorph.

Gleiche Krystallform haben z. B.

Schwefelsaures Kali	= 78 Kalium	: 32 Schwefel	: 64 Sauerstoff
Selensaures Kali	= 78 „	: 79 Selen	: 64 „
Chromsaures Kali	= 78 „	: 52 Chrom	: 64 „
Mangansaures Kali	= 78 „	: 55 Mangan	: 64 „

Wenn man annimmt, dass die Zahlen 32, 79, 52, 55 die Gew. je eines At. der betreffenden Elemente seien, so sind alle diese Salze analog zusammengesetzt = K^2RO^4. Die Atg. von Se, Cr, Mn beruhen also auf einer Annahme.

Die Isomorphie würde ein Hülfsmittel für die Atg.-Bestimmung sein, wenn das Gesetz hiesse: Körper von gleicher Krystallform sind chemisch analog constituirt.

Man hat dies in der That behauptet. Weil Thonerde (Korund) isomorph ist mit Eisenoxyd (Eisenglanz), und letzteres als Fe^2O^3 betrachtet wird, wurde auch die Thonerde für Al^2O^3 erklärt, wonach Al = 27,3 ist. In diesem und in ähnlichen Fällen sind die aus der Isomorphie erschlossenen Atg. von Elementen allerdings mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz im Einklang.

Indessen sind auch Verbindungen isomorph, welche nicht analog zusammengesetzt sind; ferner kehrt die Isomorphie auch bei Elementen wieder (S und Se; As, Sb, Bi, Te). Ueberdies kann ein Körper heteromorph sein (S. 5). Der kohlensaure Kalk $CaCO^3$ ist als Kalkspath isomorph $MgCO^3$, $MnCO^3$, $FeCO^3$, $ZnCO^3$; als Aragonit ist er dagegen isomorph $BaCO^3$, $SrCO^3$, $PbCO^3$, und wir sind gezwungen anzunehmen, dass die Mol. von Kalkspath und Aragonit und von allen diesen Carbonaten gleiche Constitution haben.

Mithin ist die gleiche Constitution keineswegs die Ursache der Isomorphie; diese beruht nicht auf dem inneren Bau, sondern auf der Gruppirung der Moleküle.

Die Isomorphie ist mithin kein Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte.

III. Die gegenseitigen Beziehungen der Atomgewichte.

Seit der Einführung der atomistischen Vorstellungen in die Chemie war die Feststellung der Atomgewichte der Elemente eine der wichtigsten Aufgaben, und es wurde schon bemerkt, dass Niemand sich in dieser Beziehung grössere Verdienste erworben habe als Berzelius.

In den Jahren 1815 und 1816 behauptete ein Ungenannter, der sich später als der englische Chemiker Prout zu erkennen gab, dass die Atg. der Elemente, bezogen auf den Wasserstoff = 1, ganze und zwar gerade Zahlen seien, dass der Wasserstoff gleichsam als die Urmaterie, die übrigen Elemente als verschiedene Verdichtungszustände derselben erscheinen. Hierin lag also die Idee der ursprünglichen Einheit aller Materie.

Die Behauptung Prouts schien durch Versuche von Thomson bestätigt zu werden, welcher in einer Tabelle eine Anzahl von Atg. zusammenstellte, welche Multipla der Einheit bildeten.

Allein Thomsons Bestimmungen waren zum Theil nicht richtig. Turner und Berzelius zeigten durch genaue Versuche, dass die Atg. mehrerer Elemente (Chlor, Kupfer, Blei) entschieden keine Vielfache vom Atg. des Wasserstoffs nach ganzen Zahlen sind.

Im Jahre 1857 kam Dumas auf Prouts Hypothese zurück, und nachdem er eine Anzahl von Atg. von neuem bestimmt hatte, sprach er die Vermuthung aus, die Atg. könnten Multipla vom halben Atg. des Wasserstoffs sein. Die Schwäche dieser Ansicht ist so offenbar, dass sie bald einer strengen Kritik anheimfiel.

Drei Jahre später machte Stas die Resultate von Versuchen bekannt, welche er zur Prüfung von Prouts Hypothese unternommen hatte. Er suchte mit grösster Sorgfalt die untersuchten Körper im reinen Zustande darzustellen, und wählte weit grössere Mengen als seine Vorgänger. Nach Ueberwindung vieler Schwierigkeiten gelangte er zu dem Schluss, dass Prouts Hypothese eine Täuschung sei.

Marignac, dem wir gleichfalls äusserst sorgfältige Atomgewichtsbestimmungen verdanken, sprach es als möglich aus, dass jene Hypothese dennoch begründet sein könnte, insofern nicht streng bewiesen sei, dass chemische Verbindungen unter allen Umständen ihre Bestandtheile genau in demselben Gewichtsverhältnisse enthalten.

Dieser Einwurf gab Stas Veranlassung zu neuen Versuchen, welche sich auf die Constanz der Verbindungen bezogen. Denn wenn die Vereinigung nicht streng nach Atomgewichten erfolgt, so sind die Gesetze der einfachen und vielfachen Proportionen auch nur innerhalb gewisser Grenzen gültig, und die atomistische Hypothese verliert ihren wissenschaftlichen Werth, weil sie auf der wirklichen Constanz der Verbindungen beruht.

Stas hob hervor, dass das constante Verhältniss der Bestandtheile in einer Verbindung möglicherweise sich ändern könne durch das Hinzutreten eines dritten Körpers. Angenommen, die Zusammensetzung von BaS und die von $BaSO^4$ sei constant, so ist hiermit nicht bewiesen, dass das Verhältniss zwischen Ba und S in beiden Körpern genau das gleiche sei. Fänden sich Schwankungen in einem solchen Fall, so liesse sich annehmen, dass der Unterschied zwischen den experimentell gefundenen Atg. und den von Prouts Hypothese geforderten davon herrühre, dass die Verbindungen nicht genau nach Atg. zusammengesetzt seien. Dann würde die Hypothese sich experimentell nicht beweisen lassen, zugleich würden genaue Atg.-Bestimmungen ihre Bedeutung verlieren, denn die Atg. wären dann keine Constanten mehr, als welche sie bisher galten.

Prouts Hypothese basirte auf der vorgefassten Meinung von der Einfachheit der Naturgesetze. Dies ist aber auch bei Aufstellung wichtiger physikalischer Gesetze der Fall gewesen, und als man sich hinterher überzeugte, dass das Mariotte'sche Gesetz, das der gleichen Ausdehnung der Gase, das der gleichen Atomenwärme nicht in allen Fällen strenge Geltung haben, suchte man den Grund der Abweichungen in den Methoden und den Versuchsfehlern.

Stas suchte zunächst festzustellen, ob in den Verbindungsverhältnissen durch Temperatur oder Druck Schwankungen

innerhalb sehr enger Grenzen hervorgebracht werden. Aber er überzeugte sich, dass dies nicht der Fall ist. Er fand ferner, dass bei der Verwandlung von $AgJO^3$ in AgJ, von $AgBrO^3$ in AgBr und von $AgClO^3$ in AgCl auch nicht die kleinste Menge von J, Br, Cl oder von Ag frei wird.

Somit war die absolute Constanz der Verbindungen erwiesen. Die Gesetze der chemischen Proportionen sind mathematisch genau, und Marignac's Zweifel dürfen als erledigt betrachtet werden.

Prouts Hypothese ist mithin unbegründet.

An dem Atg. des Silbers bewies Stas, dass sein Werth derselbe bleibt, mag er aus der Schwefel-, Jod-, Brom- oder Chlorverbindung hergeleitet werden. Denn er fand

Ag = 107,920	aus	Ag^2S	und	Ag^2SO^4
107,928	„	AgJ	„	$AgJO^3$
107,921	„	AgBr	„	$AgBrO^4$
107,937	„	AgCl	„	$AgClO^3$

(107,915 „ denselben hatte Marignac erhalten).

Im Folgendenden sind die von Stas bestimmten Atg. zusammengestellt.

O = 16	H = 1*)
H = 1,0025	O = 15,960
N = 14,044	N = 14,009
Cl = 35,457	Cl = 35,368
Br = 79,952	Br = 79,750
J = 126,850	J = 126,533
Li = 7,022	Li = 7,004
Na = 23,043	Na = 22,980
K = 39,137	K = 39,040
Ag = 107,930	Ag = 107,660

Wir haben in diesem Werke für die meisten Atg. nur die abgerundeten ganzen Zahlen angeführt, und zwar deshalb, weil bei chemischen Arbeiten, z. B. bei Analysen die Versuchsfehler weit grösser sind als die Differenzen, welche aus der Annahme der einen oder anderen Zahl als Atg. eines Elements hervorgehen.

---

*) Vgl. S. 315.

So ist z. B. in 1 Grm. NaCl oder in 1 Grm. Na^2SO^4 *) an Na enthalten

NaCl	0,3936 wenn Na = 23,043	0,3244	Na^2SO^4
	0,3931 „ „ 23	0,3239	

Die Differenzen betragen also bei beiden 0,5 Milligramm.

Wenn 1 Grm. NaCl aus 1 Grm. einer Natriumverbindung erhalten war, so berechnet sich ihr Gehalt daran auf 39,36 oder 39,31 pCt. War er aus 5 Grm. Substanz erhalten, so würde er 7,87 oder 7,86 pCt. ausmachen.

Solche Differenzen in der zweiten Decimalstelle der Prozente werden durch die Versuchsfehler selbst bei sehr einfachen Operationen weit übertroffen.

1 Grm. Chlorsilber enthält an Chlor,

wenn Ag = 107,93	Cl = 35,46	0,24716
108	35,5	0,24739

War dies Grm. AgCl aus 1 Grm. einer Chlorverbindung erhalten, so berechnet sich ihr Chlorgehalt zu 24,716 oder zu 24,739 pCt. Hatte man 3 Grm. Substanz angewandt, so würde er 8,239 oder 8,246 pCt. ausmachen.

Prout: Ann. of Philos. 6 u. 7.

Thomson: Ebendas. 12 (1818).

Dumas: C. rend. 45.

Schneider: Pogg. Ann. 107, 619.

Stas: Récherches sur les rapports réciproques des poids atomiques. Bruxelles 1860.

Stas Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen. Uebersetzt von Aronstein. Leipzig 1867.

Marignac: Arch. des sc. phys. 9. (1860).

Gegenseitige Beziehungen der Atomgewichte.

Man hat mehrfach die Frage erörtert, ob zwei Elemente dasselbe Atg. haben können. Dies scheint nicht der Fall zu sein. Denn dass Jr und Os = 198 seien wie Pt, oder dass Rh und Ru = 104 seien, wurde zwar behauptet, ist aber nicht erwiesen **).

*) S = 32, Cl = 35,5.

**) Seubert fand neuerlich Ir = 193.

Die Atg. von Ni und Co, vielfach bestimmt, sollen nach Einigen gleich sein, was jedoch ebenfalls nicht richtig sein dürfte.

Ni		Co	
58	Schneider	58,6	Russell
	Erdmann	58,7	Derselbe früher
	Sommaruga	58,8	Marignac
	Lea	59	Dumas
58,6	Russell		Gibbs
58,7	Derselbe früher		Winkler
	Marignac		Lea
59	Dumas	60	Schneider
	Winkler		Sommaruga

Vielfach bemerkt man Proportionalität von Atg. (unter Annahme ganzer Zahlen). Z. B.:

1 : 2 bei O und S; Ca und Br, Fe und Cd, Li und N, N und Si, C und Mg, Mg und Ti,

1 : 3 bei Be und Si, O und Ti, Br und U,

1 : 4 bei S und Te.

1 : 6 bei Ca und U.

Vorläufig müssen diese multiplen Verhältnisse als zufällige betrachtet werden, wenigstens insoweit die betreffenden Elemente keine anderweitigen Beziehungen zu einander haben.

Dahingegen finden sich Beziehungen zwischen den Atg. von Elementen, die zu einer Gruppe gehören, also in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten einander ähnlich sind. So fand schon L. Gmelin, dass öfter das Atg. eines Elements, welches in jener Hinsicht zwischen zwei anderen steht, das arithmetische Mittel der Atg von diesen ist. Z. B.:

Cl = 35,5	; J = 127	; Mittel = 81,2	(Br = 80)
S = 32	; Te = 128	; Mittel = 80	(Se = 79)
Li = 7	; K = 39	; Mittel = 23	(Na = 23)
K = 39	; Cs = 133	; Mittel = 86	(Rb = 85,5)
Ba = 137	; Ca = 40	; Mittel = 88,5	(Sr = 88)
P = 31	; Sb = 120	; Mittel = 75,5	(As = 75)
Al = 27,3	; Jn = 114	; Mittel = 70,6	(Ga = 70)

Von einem allgemeinen Gesichtspunkt gehen gewisse Betrachtungen in neuerer Zeit über die gegenseitigen Beziehungen der Atg. aus.

Mendelejeff suchte zuerst nachzuweisen, dass die Eigenschaften der Elemente von ihren Atg. abhängig seien, und dass diese Beziehungen die Form einer periodischen Funktion haben. Er ordnet die Elemente in Reihen und Gruppen wie folgende Tabelle zeigt.

Reihe	I. Gruppe — R^2O	II. Gruppe — RO	III. Gruppe — R^2O^3	IV. Gruppe RH^4 RO^2
1	H = 1			
2	Li = 7	Be = 9,3	B = 11	C = 12
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28
4	K = 39	Ca = 40	* = 44 Sc	Ti = 48 (?)
5	[Cu = 63,4]	Zn = 65	* = 68 (Ga = 70)	* = 72
6	Rb = 85,5	Sr = 88 (87?)	?Y = 92,5	Zr = 90
7	[Ag = 108]	Cd = 112	In = 113,7	Sn = 118
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 144	?Ce = 138
9	[*]	*	*	*
10	*	*	?Er = 169	?La = 139
11	[Au = 196] (199?)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207
12	*	*	*	Th = 234 (231?)

Um zu zeigen, dass die Eigenschaften der Elemente sich in periodischer Abhängigkeit von ihren Atg. befinden, vergleiche man beispielsweise die 2. und 3. Reihe. Die Atg. bilden eine arithmetische Reihe; der Charakter der Elemente ändert sich in beiden Reihen mit der Zunahme der Atg. in gleicher Art, so dass analog sind: Li = Na, Be = Mg, B = Al, C = Si, N = P, O = S, Fl = Cl. Es ändert sich ihre Werthigkeit, die Zahl der Sauerstoffatome in ihren Oxyden, der elektropositive Charakter nimmt ab und geht in den immer stärker werdenden elektronegativen über.

Erst ändern sich die Eigenschaften mit der Zunahme der Atg., dann wiederholen sie sich in einer neuen Reihe in ähnlicher Art.

Die Glieder der paaren Reihen haben unter sich, und ebenso die Glieder der unpaaren Reihen haben unter sich mehr

V. Gruppe RH^3 R^2O^5	VI. Gruppe RH^2 RO^3	VII. Gruppe RH R^2O^7	VIII. Gruppe — RO^4
N = 14	O = 16	Fl = 19	
P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
V = 51,4	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56 (Cu, Co, Ni)
As = 75	Se = 79 (78?)	Br = 80	
Nb = 94	Mo = 96	* = 100	Ag = 108 (Pd)
Sb = 120	Te = 128 (125?)	J = 127	
*	*	*	*
*	*	*	
Ta = 182	W = 184	*	Pt = 198 (Os, Ir, Au)
Bi = 208	*	*	
*	U = 240	*	*

Aehnlichkeit als die Glieder einer paaren und einer unpaaren Reihe: z. B. Reihe 4 und 6 oder 5 und 7.

Die doppelte Stellung von Ag, Au, Cu rührt daher, dass sie ihren niederen Oxyden gemäss in die 1. Gruppe gehören.

Die Glieder der paaren Reihen liefern keine Wasserstoff- und metallorganische Verbindungen, wie die entsprechenden der unpaaren Reihen. Nur die zweite Reihe macht eine Ausnahme, allein die Atg. differiren hier von den entsprechenden der folgenden Reihe um 16, während die Differenz sonst 24

bis 28 beträgt. Mendelejeff nennt daher die zweite Reihe die typische, ihre Glieder typische Elemente.

Das Gesetz der periodischen Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren Atg. führt zu einer systematischen Anordnung, denn die Stelle eines jeden Elements R ist durch die Gruppe und die Reihe bestimmt. Nennt man seine nächsten Nachbaren in der betreffenden Reihe X und Y, und diejenigen in derselben Gruppe R′ und R″, so glaubt Mendelejeff aus den Eigenschaften von X und Y, sowie von R′ und R″ diejenigen von R vorherbestimmen zu können, und nennt das Verhältniss, in welchem X : R : Y, und das, in welchem R′ : R : R″ stehen, ihre Atomanalogie.

Ferner lässt sich das Gesetz zur Bestimmung der Atg. gewisser seltener Elemente benutzen.

Die Atg. von Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium, früher als zweiwerthig betrachtet, wurden von Mendelejeff auf das anderthalbfache erhöht, so dass ihre Oxyde R^2O^3 sind, das sogenannte Ceroxydoxydul nun CeO^2 ist. Diese Annahmen haben durch spätere Bestimmung der spec. Wärme einiger von diesen Elementen ihre volle Bestätigung erfahren.

In gleicher Art hatte Mendelejeff das Atg. des Indiums erhöht, schon bevor eine solche Annahme durch die spec. Wärme geboten war.

Die Verdoppelung des alten Atg. des Urans (120) setzt dieses mit Cr, Mo, W hinsichtlich der Oxyde und Chloride in Analogie, und ist daher vollkommen zu billigen.

An den mit einem Stern * bezeichneten Stellen fehlen Glieder der Reihen. Mendelejeff glaubt, dass dieselben sich in den seltneren Elementen werden finden lassen. So finden wir in der fünften Reihe der dritten Gruppe die eines noch nicht entdeckten Elements, dessen Atg. = 68 sein muss. Neuerlich vermuthet Er, es sei dies das von Lecoq de Boisbaudran entdeckte Gallium, dessen Atg. etwa = 70 sein soll.

Mit dem Atg. 72 ist ein hypothetisches Element (Ekasilicium) bezeichnet, welches zwischen Ti und Zr fällt, und das in den Ti, Zr und Nb enthaltenden Verbindungen zu suchen wäre. Sein Oxyd würde der Titansäure sehr ähnlich sein, und seine Gegenwart könnte möglicherweise die Ursache der abweichenden Zahlen für das Atg. des Titans sein.

Auch grössere Unrichtigkeiten in den Zahlen der Atg. will Mendelejeff durch das Gesetz erkennen. So muss, diesem zufolge, das Atg. des Tellurs kleiner als das des Jods (vielleicht = 125) sein.

Die periodischen Differenzen bei entsprechenden Elementen sind entschieden nicht gleich. Z. B. Na und Li = 16, Mg und Be = 14,7, was seinen Grund in der individuellen Natur der Elemente hat. Aber diese Differenzen lassen sich jetzt noch nicht genau bestimmen, sondern es lassen sich blos gewisse engere Grenzen ziehen, innerhalb deren ein Atg. fallen muss.

Mendelejeff: Ann. Ch. Pharm. Suppl. 8.

L. Meyer: Ebendas. 7.

H. Baumhauer die Beziehungen zwischen dem Atg. und der Natur der Elemente. Braunschweig 1870. Ferer: Ber. d. chem. Ges. 1873, 652.

Blomstrand: Ber. der chem. Ges. 1870, 533.

IV. Abnorme Gasvolumgewichte von Elementen.

Wir haben gesehen, dass die Moleküle von Elementen durch chemische Thätigkeit ebenso theilbar sein müssen, wie die von Verbindungen, bloss mit dem Unterschiede, dass ihre Atome materiell gleich sind. Indem wir die möglichst einfache Annahme machten, dass das Mol. eines gasförmigen Elements ein Complex von zwei Atomen sei, folgte, dass sich die Gas-V. G. verhalten wie die Atg., dass bei gleicher Einheit beide gleich seien (S. 309). Es war aber die Möglichkeit gegeben, dass die Thatsachen uns zwingen könnten, in dem Mol. mancher Elemente eine andere Zahl von Atomen anzunehmen.

Phosphor und Arsen, Quecksilber und Kadmium sind in Gasform gewogen, und die gefundenen Gas-V. G. sind in der That nicht gleich den Atg., wie diese anderweitig sich ergeben.

Phosphor. Aus der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs und des Phosphortrichlorids folgt das Atg. P = 31. Denn im ersteren sind 3 Gewichtsth. Wasserstoff (3 At.) mit 31 Th. Phosphor verbunden, und diese 34 Th. sind = 2 Vol.;

also 1 Mol. = H^3P. Die in ihm enthaltene Menge Phosphor müssen wir als das Gewicht eines At. betrachten, gleichwie wir die in 17 Th. = 2 Vol. = 1 Mol. Ammoniak enthaltene Menge Stickstoff (14 Th.) ein Atom nennen, weil auch das Gas-V. G. des Stickstoffs = 14 ist. Ueberdies ist das Atg. P = 31 im Einlang mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz. Demgemäss sollte also das Gas-V. G. des Phosphors = 31 sein. Allein dasselbe ist

62,9—63,9 bei 500° Dumas
66,2—66,5 bei 300° Mitscherlich
62,8—65,0 bei 500°—1040° Deville

Diese Zahlen sind so nahe 2 × 31 = 62, dass man sagen muss: Das Gas-V. G. des Phosphors ist zweimal so gross als das Atg.

Demnach ist das Mol. des Phosphors = 124 oder = 4 Atomen.

Man könnte glauben, dass gleichwie beim Schwefel das Gas-V. G. in hoher T. sich vermindern würde, allein die Versuche von Deville zeigen, dass dies wenigstens bis 1040° nicht der Fall ist.

In den gasförmigen Verbindungen des Phosphors sind 31 Th. Phosphor diejenige Menge, welche denselben Raum erfüllt wie 1 Vol. eines anderen Gases (z. B. Stickstoff). Allein dieses Vol. enthält nur halb so viel Phosphor, als 1 Vol. seines Gases im freien Zustande.

Wollte man annehmen, dass auch in Verbindungen 1 Vol. Phosphorgas = 62 sei, so würden $\frac{1}{2}$ Vol. von ihm und 3 Vol. Wasserstoff = 2 Vol. Phosphorwasserstoff, oder 1 Vol. und 6 Vol. = 4 Vol. sein, so dass die Analogie mit dem Ammoniak nicht mehr stattfände.

Demnach müssen wir uns denken, dass in 1 Mol. Phosphorgas doppelt so viele Phosphoratome enthalten seien als in 1 Mol. Wasserstoffgas Wasserstoffatome.

Ebenso verhält es sich mit dem dem Phosphor nahestehenden Arsen, dessen durch die spec. Wärme bestätigtes Atg = 75 ist, während sein Gas-V. G. von Mitscherlich = 153, also nahe 2 × 75 = 150 gefunden wurde. Aber auch bei ihm ist anzunehmen, dass das Gewicht eines Vol. in seinen gasförmigen

Verbindungen, z. B. in H^3As nur halb so gross wie im freien Zustande sei.

Quecksilber. — Betrachtet man Quecksilberoxyd als HgO, Schwefelquecksilber als HgS, Quecksilberchlorid als $HgCl^2$, so ist Hg = 200, und diese Zahl entspricht dem Gesetz von Dulong und Petit. Sein Gas-V. G. ist nach Bineau = 96,8 (bei 882°), nach Dumas = 101,1, nach Mitscherlich = 101,6, nach V. Meyer bei 440° = 99, bei 1567° = 98; also offenbar = 100, d. h. 1 Atom Quecksilber ist = 2 Vol. Quecksilbergas, das Gas-V. G. ist halb so gross als das Atg. Das Quecksilber verhält sich also in Bezug auf die Avogadro'sche Regel umgekehrt wie der Phosphor.

Im Quecksilberchlorid sind 100 Th. Quecksilber mit 35,5 Chlor oder 200 mit 71 verbunden. Das Gas-Vol. G. dieser Verbindung ist = 135,5, also sein Mol. = 271 = $HgCl^2$. Wollte man beim Quecksilber Atg. = Gas-V. G. setzen, so würde das Chlorid = Hg^2Cl^2 sein. Allein dann wäre Quecksilberoxyd = Hg^2O, das Chlorür = Hg^2Cl, das Oxydul = Hg^4O u. s. w., und die Atomenwärme des Quecksilbers würde nur halb so gross wie die der übrigen Elemente sein*).

Mithin ist 1 Mol. Quecksilber = 2 Vol. = 1 Atom. Das Quecksilbermolekül (im Gaszustande) ist einatomig**), das Phosphormolekül ist vieratomig, während die Mol. von Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Sauerstoff etc. zweiatomig sind.

Wenn das Quecksilber auch in seinen gasförmigen Verbindungen dasselbe Gas-V. G. wie im freien Zustande (100) bewahrte, so würden 2 Vol. von ihm und 2 Vol. Chlor bei ihrer Verbindung sich zu 2 Vol. Quecksilberchloridgas verdichten, entgegen der allgemeinen Regel, dass bei der Verbindung gleicher Vol. keine Verdichtung stattfindet. Nimmt man dagegen an, dass in den gasförmigen Verbindungen des Quecksilbers das Gas-V. G. doppelt so gross wie im freien

---

*) Die Atomenwärme des festen Quecksilbers weicht von der des flüssigen wenig ab. (S. 322).

**) Aus ihren Versuchen über die spec. Wärme des Quecksilbergases sind Kundt und Worburg zu demselben Resultat gelangt; das Mol. dieses Gases verhält sich in Bezug auf seine theoretischen und mechanischen Eigenschaften genau wie ein materieller Punkt.

Ber. d. chem. Ges. 1875, 945. (Ausführlich in Pogg. Ann. 157, 353).

Zustande sei, so tritt bei der Bildung des Chlorids eine Verdichtung von 3 Vol. auf 2 Vol. ein.

Auch das Kadmium scheint sich ähnlich zu verhalten; sein Atg. ist = 112, sein Gas-V. G. nach Deville = 56,9 (bei 1040°), also wahrscheinlich = 56.

V. Abnorme Gas-Volumgewichte von Verbindungen. Dissociation.

Zahllose chemische Verbindungen werden durch den Einfluss der Wärme zersetzt, und dabei wird entweder nur ein Bestandtheil gasförmig, oder beide Bestandtheile werden in Gasform verflüchtigt, wenn die Verbindung aus zwei flüchtigen Elementen besteht. Beispiele der ersten Art sind die Zersetzung von Bleisuperoxyd in Bleioxyd und Sauerstoff, von Kupfersulfuret (CuS) in Dikupfersulfuret (Cu^2S) und Schwefel, von Kupferchlorid in Kupferchlorür und Chlor, von Arsensäure in arsenige Säure und Sauerstoff, von Antimonpentachlorid ($SbCl^5$) in Trichlorid und Chlor. Dagegen zerfallen Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff, Jodsäureanhydrid in Jod und Sauerstoff, und diese Zersetzungsprodukte sind gasförmig.

Während viele Verbindungen durch Erhitzen in den Gaszustand übergehen und ihr Gas auch durch Steigerung der T. keine Zersetzung erleidet, giebt es auch solche, deren Gas nur innerhalb gewisser T.-Grenzen existirt, in höherer T. aber zersetzt wird, während bei sinkender T. eine Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte stattfindet. Diese Art der Zersetzung heisst Dissociation.

Bisweilen erfolgt die Dissociation erst in sehr hoher T., wie z. B. beim Wasser in Berührung mit weissglühendem Platin.

Wenn das Gas einer Verbindung eine mehr oder weniger starke Dissociation erfahren hat, so zeigt es bei den betreffenden T. ein abnormes V. G.

Phosphorpentachlorid $PCl^5 = 208,5$ verwandelt sich unter gewöhnlichem Druck, ohne zu schmelzen, leicht in Gas.

Dieses Gas hat nach Würtz bei 160° das normale V. G. = 104,25, bei höherer T. aber ein immer mehr abnehmendes, und bei 300° ein solches von 52,125 (Cahours). Bei dieser T. ist also das Mol. = 4 Vol. Gas. Allein beim Erhitzen des Gases wird die grüngelbe Farbe des Chlors sichtbar, und Diffusionsversuche haben gezeigt, dass freies Chlor vorhanden ist. Beim Abkühlen erhält man das Pentachlorid wieder. Mithin zersetzt die Wärme die Gasmol. des Pentachlorids in solche von Trichlorid und von Chlor, und bei 300° ist das Gas ein Gemenge von 1 Mol. PCl^3 = 2 Vol. und von 1 Mol. Chlor = 2 Vol.

Schwefelsäure H^2SO^4 = 98 beginnt schon bei 30—40° sich in SO^3 und H^2O zu zersetzen. Oberhalb des Siedepunkts (338°) nimmt diese Zersetzung rasch zu, und bei 440° ist sie nach Deville vollständig, denn dann ist das Gas-V. G. = $\frac{98}{4}$ = 24,5. Beim Erkalten tritt aber das Gemenge von 2 Vol. SO^3 und 2 Vol. H^2O wieder zusammen. Bineau hat bei 343° das Gas-V. G. = 32,2 gefunden, so dass bei einer den Siedepunkt nur um 8° übersteigenden T. schon etwa 70 pCt. des Dampfs zersetzt sind.

Chlorammonium H^4NCl = 53,5 verflüchtigt sich ohne zu schmelzen und schlägt sich beim Abkühlen in Krystallform nieder. Schon von 350° ab ist das Gas-V. G. = $\frac{53,5}{4}$ = 13,375 (gef. 14,4—14,6). Das Gas ist ein Gemenge von Ammoniak und Chlorwasserstoffgas (NH^3 = 2 Vol. und HCl = 2 Vol.), wie Pebal mittelst Diffusionsversuche zeigte. Beide Gase verbinden sich in der That nicht bei 350°—360°, wohl aber unterhalb dieser T. (Than).

Ebenso verhalten sich Brom-, Jod-, Cyan-, Schwefelammonium und Ammoniumhydrosulfür, deren Gas aus NH^3 und HBr u. s. w. besteht.

Bromamyl $C^5H^{11}Br$ = 151 hat bei 150°—180° das normale Gas-V. G. von $\frac{151}{2}$ = 75,5. Bei weiterem Erhitzen sinkt dasselbe und ist bei 360° nur $\frac{151}{4}$ = 37,75. Dann besteht das Gas aus einem Gemenge gleicher Vol. Amylen C^5H^{10} und

Bromwasserstoff HBr, welche beim Abkühlen wieder zu Bromamyl zusammentreten.

Teträthylammoniumjodid $N(C^2H^5)^4J$ zerfällt bei der Destillation in Triäthylamin $N(C^2H^5)^3$ und Jodäthyl $(C^2H^5)J$, welche sich später wieder vereinigen.

Carbaminsaures Ammoniak $CH^6N^2O^2 = 78$ zeigt ein Gas-V. G. $= 13 = \frac{78}{6}$. Mithin liefert 1 Mol. 6 Vol. Gas, allein dies ist ein Gemenge von 4 Vol. Ammoniak (H^6N^2) und 2 Vol. Kohlensäure (CO^2), aus deren Verbindung in Gasform das Salz entsteht.

Arsenigsäureanhydrid enthält auf 25 Th. Arsen 8 Th. Sauerstoff, d. h. 150 gegen 48, ist mithin $As^2O^3 = 198$. Allein sein Gas-V. G. ist ebenso gross (Mitscherlich fand es $= 200$, V. Meyer neuerlich $= 199{,}6$ bei 1560°), woraus das Mol. $=$ $As^4O^6 = 396$ folgen würde. Andererseits wäre es möglich, dass in dieser Verbindung 1 Vol. Arsengas wie im freien Zustande $= 150$ wäre; dann würden 1 Vol. desselben und 3 Vol. Sauerstoff $= 48 = 1$ Vol. der gasförmigen Verbindung sein. Endlich könnte das V. G. der letzteren in höherer T. vielleicht halb so gross, d. h. $= 99$ werden, das Mol. also $= As^2O^3$ sein.

Am wahrscheinlichsten ist der Schluss, das Mol. sei $=$ As^4O^6, um so mehr als V. Meyer auch für die antimonige S. das Gas-V. G. bei 1560° $= 289$ gefunden hat ($Sb^4O^6 = 292$).

Die Versuche desselben Chemikers haben ferner zur Kenntniss der Mol. G. folgender Körper geführt.

	Gef.	bei	Berechn.	Mol.
Chlorzink	66,6	900°	68	$ZnCl^2$
Zinnchlorür	186—189	6—700°	189	Sn^2Cl^4
Kupferchlorür	100		98,9	Cu^2Cl^2
Kadmiumbromid	134	925°	136	$CdBr^2$
Jndiumchlorid	113,7	1560°	110,1	$JnCl^3$ (nicht Jn^2Cl^6)

Später hat V. Meyer gefunden, dass das Gas-V. G. des Zinnchlorürs bei etwa 900° nur halb so gross ist (gef. 90 und 96,4). Das Mol. also $SnCl^2$, wonach es scheint, als zerfällt ein Mol. Sn^2Cl^4 in höherer T. in zwei Mol. $SnCl^2$.

VI. Atomvolum und Molekularvolum.

Bei gasförmigen Elementen verhalten sich die Atg. wie die Gas-V. G. oder wie Bruchtheile oder Vielfache derselben.

	Atg.	Gas-V. G.		Atg.	Gas-V. G.
H =	1	1	P =	31	62
N =	14	14	As =	75	150
O =	16	16			
S =	32	32			
Cl =	35,5	35,5	Cd =	112	56
Br =	80	80	Hg =	200	100
J =	127	127			

Nennt man den Quotienten aus dem Atg. und dem Gas-V. G. das Atomvolum, so ist dasselbe bei den Elementen der ersten Reihe = 1, bei Phosphor und Arsen = $\frac{1}{2}$, bei Quecksilber und Kadmium = 2. Die Atomvolume der gasförmigen Elemente stehen in einfachen Verhältnissen zu einander.

Sind 2 Vol. Gas = 1 Mol., und bezeichnet man den Quotienten aus dem V. G. in das Mol. G. als Molekularvolum, so sind die Molekularvolume aller gasförmigen Elemente gleich. Nach dem früheren schliesst das Mol. jedoch entweder 2 At., oder 4 At. (P, As) oder nur 1 At. (Hg, Cd) ein.

Die Atomvolume fester Elemente sind, soweit deren V. G. bekannt sind, in folgender Tabelle verzeichnet (die Atg. s. S. 32. 33).

		V. G.	Atvol.
Kohlenstoff	Diamant	3,5	3,4
	Graphit	2,3	5,2
Bor, kryst.		2,68	4,1
Beryllium		1,64 (Nilson)	5,7
Kobalt, Nickel		8,5—8,9	7,0
Kupfer		8,9	7,1
Eisen		7,8	7,2
Mangan		7,2	7,6
Chrom, kryst.		6,8	7,7

		V. G.		Atvol.
Palladium		11,8		9,0
Zink		7,1		9,1
Platin		21,5		9,2
Aluminium		2,7		10,1
Wolfram		17,5		10,5
		18,2		10,1
Gold		19,3		10,2
Silber		10,5		10,3
Molybdän		8,5	(?)	11,3
Lithium		0,6		11,7
Silicium, kryst.		2,5	(Wöhler)	11,2
		2,34	R.	12,0
Kadmium		8,6		13,0
Uran		18,3	(?)	13,1
Arsen	kryst.	5,7		13,1
	amorph	4,7		16,0
Magnesium		1,74		13,8
Phosphor	gelber	1,8		17,2
	rother	2,1		14,8
	schwarzer	2,34		13,2
Quecksilber	fest	14,2		14,1
	flüssig	13,6		14,7
Indium		7,4		15,4
Schwefel, kryst.		2,0		16,0
Zinn	viergliedrig	7,18		16,4
	gewöhnlich	7,3		16,2
Selen	kryst.	4,8		16,5
	amorph	4,2		18,8
Thallium		11,8		17,3
Antimon		6,7		18,0
Blei		11,35		18,2
Wismuth		9,8		21,2
Tellur	kryst.	6,4		21,3
	amorph	5,9		21,7
Natrium		0,88		23,5
Cer		5,5	(?)	25,0
Kalium		0,86		45,3

Ein Element hat in seinen verschiedenen Molekularzuständen verschiedene Atomvolume.

So sind dieselben bei

	Amorph	Krystallisirt
Arsen	16	13
Phosphor	17	13
Selen	18,8	16,5

Ferner bei krystallisirten im Fall von Heteromorphie:

Kohlenstoff			Zinn	
Diamant	3,4	V. G.	7,3	16
Graphit	5,2		7,0	17
			5,8	20

Die Werthe der Atomvolume dürfen nicht als genau betrachtet werden, weil die V. G. nicht unter gleichen molekularen Verhältnissen bestimmt sind. Dennoch besteht ein Zusammenhang zwischen ihnen bei chemisch ähnlichen (gleichwerthigen) Elementen. Z. B.:

Einwerthig	Zweiwerthig	Drei- und Sechswerthig	Vierwerthig
Ag 10,3	S 16	As 16	Jr 8,6
Li 11,7	Se 16,5	P 17	Pd 9
Na 23,5	——	Sb 18	Pt 9,2
K 45,3	Co	——	
	Ni	Al 10,1	
Ag = Li	Fe } 7	Au 10,2	
Li : Na = 1 : 2	Mn	W 10,1	
Na : K = 1 : 2	Cu	Mo 11,3	

Hier tritt die nahe Gleichheit der Atg. chemisch ähnlicher Elemente, wie es scheint, auch öfters die Proportionalität jener hervor.

Vergleicht man isomorphe Elemente, so findet man

Reguläre		Sechsgliedrige		Viergliedrige	
C	3,4	C	5,2	B	4,1
Fe etc.	7	Zn	9,1	Sn	17
Pt	9,2	As	13,1	Zweigl. und zwei- und eingliedrige	
Au	10,2	Sb	18		
Ag	10,3	Bi	21,2	S	16
Si	11,5	Te	21,3	Se	16,5
Pb	18,2				

Also auch hier mitunter Gleichheit (Au und Ag, Bi und Te, S und Se), oder vielleicht Proportionalität.

Allein es darf nicht übersehen werden, dass auch Elemente, welche weder isomorph noch chemisch ähnlich sind, gleiche oder nahe gleiche Atv. haben. So z. B. W = Ag(Au); Cr = Mn; Zn = Pt; As = U; P(Sb) = Tl = Pb; S(Se) = Sn u. s. w.

Molekularvolume von Verbindungen. — Die Beziehungen, in welchen dieselben zu einander stehen, lassen sich von verschiedenen Gesichtspunkten aus untersuchen.

I. Mol. V. von Verbindungen derselben Elemente. Wählen wir zunächst Verbindungen von gleicher Zusammensetzung, d. h. amorphe und krystallisirte, oder heteromorphe, so folgt aus der Verschiedenheit ihrer V. G. auch die ihrer Mol. V. Z. B.:

		V. G.	Mol. G.	Mol. V.
As^2O^3	regul.	3,7	198	53,5
	zweigl.	4,15		47,7
Sb^2O^3	regul.	5,3	292	55,1
	zweigl.	5,56		52,5
SiO^2	Quarz	2,66	60	22,6
	Tridymit	2,3		26,1
	amorphe	2,2		27,3
TiO^2	Rutil	4,25	80	18,8
	Brookit	4,15		19,3
	Anatas	3,9		20,5
Cu^2S	regul.	5,98	158,8	26,6
	zweigl.	5,8		27,4
FeS^2	Eisenkies	5,1	120	23,5
	Markasit	4,86		24,7
$CaCO^3$	Kalkspath	2,7	100	37,0
	Aragonit	2,9		34,5

Von besonderem Interesse ist das Mol. V. flüssiger isomerer Verbindungen, wie solche unter den organischen vielfach vorkommen. Ihre V. G. sind bei gleicher T. verschieden; ist ihr Mol. G. gleich, so ist also auch ihr Mol. V. verschieden. Allein sie haben ungleiche Siedepunkte, und es ist daher, um vergleichbare Resultate zu erhalten, nöthig, ihre

V. G. nicht bei gleichen, sondern bei solchen T. zu vergleichen, bei welchen ihre Dämpfe gleiche Spannkraft haben. Kennt man ihre Ausdehnungscoeff., so lässt sich ihr V. G. bei ihrem Siedepunkt berechnen.

	Siedep.	Mol. V. (Beim. Siedep.)
$C^2H^4O^2 = 60$		
Essigsäure	118°	63,5
Ameisens. Methyl	36°	63,4
$C^3H^6O^2 = 74$		
Propionsäure	137°	85,4
Ameisens. Aethyl	55°	85,3
Essigs. Methyl	55°	84,7
$C^4H^8O^2 = 88$		
Buttersäure	156°	107,0
Assigs. Aethyl	74°	107,5

Die Mol. V. von Essigsäure und ameisens. Methyl, aus den V. G. bei 0° berechnet, würden = 55,5 : 60,0, die von Buttersäure und essigsaurem Aethyl = 88 : 98 sein.

Isomere flüssige Verbindungen haben also bei ihren Siedepunkten gleiche Mol. V., d. h. gleiche Mol. G. erfüllen beim Siedepunkt denselben Raum.

Eine ähnliche Gesetzmässigkeit zeigen homologe flüssige Verbindungen bei ihren Siedepunkten.

			Mol. G.	Vol. V.	Siedet
1.	Ameisensäure	CH^2O^2	46	40,9— 41,8	bei 99°
	Essigsäure	$C^2H^4O^2$	60	63,5— 63,8	„ 118°
	Propionsäure	$C^3H^6O^2$	74	85,4	„ 137°
	Buttersäure	$C^4H^8O^2$	88	106,4—107,8	„ 156°
	Valeriansäure	$C^5H^{10}O^2$	102	130,2—131,2	„ 175°
2.	Ameisens. Methyl	$C^2H^4O^2$	60	63,4	bei 36°
	Essigs. Methyl	$C^3H^6O^2$	74	84,7	„ 55°
	Essigs. Aethyl	$C^4H^8O^2$	88	107,5	„ 74°
	Butters. Methyl	$C^5H^{10}O^2$	102	125,7—127,3	„ 93°
	Butters. Aethyl	$C^6H^{12}O^2$	116	149,1—149,4	„ 112°
	Valerians. Aethyl	$C^7H^{14}O^2$	130	173,5	„ 131°

Der Differenz der Mol. G. (CH^2) = 14 entspricht nicht blos eine Siedepunkt-Differenz = 19, sondern auch eine Differenz der Mol. V. = 21—24.

Dagegen stehen bei polymeren flüssigen Verbindungen die Mol. V. nicht nothwendig im geraden Verhältniss zu den Mol. G., wenngleich öfter eine Annäherung sich zeigt. Z. B.:

		Mol. V.	
Aldehyd	C^2H^4O	56	bei 21°
Essigs. Aethyl	$C^4H^8O^2$	107,5	„ 74°

Die Mol. G. sind = 1 : 2, die Mol. V. = 1 : 1,9. Jedenfalls kommt die Constitution der Verbindungen hierbei zunächst in Betracht.

Ueber diese und ähnliche Verhältnisse hat Kopp die umfassendsten Untersuchungen angestellt.

Ann. Ch. Pharm. 41,79. 169. 46,215. 50,71. 92,1. 96,153. 303. 100,19. 128,193.

Mol. V. fester Verbindungen der nämlichen Elemente. Wir vergleichen die Sauerstoff-, Schwefel- oder Chlorstufen eines Elements.

	Mol. G.	V. G.	Mol. V.	
SnO	134	6,2	21,6	1 : 1
SnO^2	150	7,0	21,4	
PbO	223	9,2	24,2	1 : 1
PbO^2	239	9,4	25,4	
MnO	71	5,1	14	1 : 1,24
MnO^2	87	5,0	17,4	
Cu^2O	142,8	5,7	25	2 : 1
CuO	79,4	6,4	12,4	
HgCl	235,5	7,14	33	2 : 3
$HgCl^2$	271	5,42	50	
Fe^3O^4	232	5,1	45,5	3 : 2
Fe^2O^3	160	5,2	30,8	
FeS	88	4,8	18,3	3 : 4
FeS^2	120	5,1	23,5	
SnS	150	5,0	30	3 : 4
SnS^2	182	4,4	41,2	

Hieraus ergiebt sich: die Mol. V. von festen Verbindungen derselben Elemente stehen in einfachen Verhältnissen zu einander. Sind sie gleich, so verhalten sich die Mol. G. wie die V. G. (SnO und SnO^2, PbO und PbO^2). Die höhere Verbindungsstufe hat oft ein grösseres V. G. als die niedere.

II. Molekularvolume von Verbindungen, welche ein Element gemein haben.

	Mol. G.	V. G.	Mol. V.
MgO (Periklas)	40	3,67	10,9
CuO	79,4	6,4	12,4
NiO	75	5,74	13,0
ZnO	81	5,65	14,3
CdO	128	8,1	15,8
AlO^3 (Korund)	102,6	4,0	25,6
CrO^3	152	5,1	30,0
FeO^3 (Eisenglanz)	160	5,2	30,8
TiO^2 (Rutil)	80	4,25	18,8
SnO^2 (Zinnstein)	150	7,0	21,4
Cu^2S (regul.)	158,8	5,98	26,5
Ag^2S (Silberglanz)	248	7,3	34
ZnS (Zinkblende)	97	4,0	24,2
PbS (Bleiglanz)	239	7,5	32
As^2S^3	246	3,46	71
Sb^2S^3	340	4,6	73
Bi^2S^3	512	7,0	73

Eine genaue Vergleichung ist nicht statthaft, weil die V. G. nicht unter gleichen Bedingungen bestimmt sind. Doch zeigt sich, dass analog zusammengesetzte Oxyde und Schwefelmetalle häufig gleiche, oder nahe gleiche Mol. V. besitzen.

Da die Glieder der einzelnen Gruppen zugleich isomorph sind, so steht die Isomorphie zu dem Mol. V. offenbar in Beziehung.

Verfolgt man diese Betrachtungen bei isomorphen Salzen, so gelangt man zu ähnlichen Resultaten. Hier mögen nur einige Beispiele folgen.

	Mol. G.	V. G.	Mol. V.
K^2SO^4	174	2,66	73
K^2CrO^4	194	2,7	72
$BaSO^4$	233	4,5	51,8
$PbSO^4$	303	6,17	49,1
$SrSO^4$	184	3,9	47,2
$BaCO^3$	197	4,38	45,0
$PbCO^3$	267	6,5	41,1
$SrCO^3$	148	3,6	41,1
$CaCO^3$ (Aragonit)	100	2,95	33,9
$CaCO^3$ (Kalkspath)	100	2,72	36,8
$MnCO^3$	115	3,6	32,0
$FeCO^3$	116	3,8	30,5
$MgCO^3$	84	3,0	28,0
$ZnCO^3$	125	4,44	28,1

Isomorphe Verbindungen von gleicher Constitution haben nahe gleiche Mol. V., allein gleichwie ihre Krystallformeu gewisse Verschiedenheiten zeigen, differiren auch ihre Mol. V. Man hat sogar einen direkten Zusammenhang in dieser Beziehung zu erkennen geglaubt, und den Grund der Isomorphie überhaupt in der Gleichheit (oder Proportionalität) der Mol. V. zu finden gemeint.

Schon im Jahre 1839 entwickelte Kopp den Begriff des Atomvolums und suchte das V. G. von Verbindungen aus dem ihrer Bestandtheile, sowie umgekehrt, vorauszubestimmen. Auch machte er auf die Gleichheit der Atom- und Molekularvolume bei isomorphen Körpern aufmerksam, gleichwie er auf die Nothwendigkeit, die T. bei Vergleichen zu berücksichtigen, hinwies.

Gleichzeitig stellte Schröder den Satz auf: das Vol. der Elemente in Verbindungen existirt in verschiedenen Zuständen der Condensation nach einfachen Verhältnissen. Findet dies bei der nämlichen Verbindung statt, so bedingt dies die Iso-

merie derselben. Auch Er fand die Beziehungen isomorpher Körper zu ihren At. V. und Mol. V.

Gegen die von Schröder angenommenen Condensationsverhältnisse machte Kopp geltend, dass sie nicht sicher begründet seien.

Schröder bezeichnete im Verfolg seiner Untersuchungen Körper von gleichem At. V. oder Mol. V. als isoster, und suchte zu zeigen, dass isomorphe Verbindungen von analoger Zusammensetzung paralleloster seien, d. h. gleiche Mol. V.-Differenz zeigen.

Aus zahlreichen Berechnungen zog er den Schluss, dass die Vol. der Elemente in Verbindungen in einfachen Verhältnissen stehen, woraus folgt, dass in jeder Verbindung ein bestimmtes Volummass (Stere) eines ihrer Elemente herrscht, dem sich alle Bestandtheile unterordnen (das Sterengesetz).

Kopp: Pogg. Ann. 47,133. 52,243. 262. 56,371. Ann. Ch. Pharm. 36,1.

Schröder: Pogg. Ann. 50,553. 106,226. 107,113. Jubelbd. 452. Supplbd. 6,58. 622. Ber. d. chem. G. 1876, 1888. 1877, 848. 1871. 1878, 1142. Sitzungsb. d. Münch. Akad. 1877, 302 etc.

VII. Werthigkeit oder Valenz.

Verbindungsgewichte oder Aequivalente nennen wir diejenigen Mengen der einzelnen Elemente, nach welchen sich dieselben mit einander verbinden. Indem wir vom Wasserstoff = 1 ausgehen, ist das Vbdgsg. oder Aeq. eines Elements diejenige Menge, welche sich mit 1 Th. Wasserstoff verbindet, und da 8 Th. Sauerstoff dies thun, so kann man auch sagen, das Vbdgsg. od. Aeq. ist diejenige Menge eines Elements, welche sich mit 8 Th. Sauerstoff verbindet.

Für die gasförmigen Elemente haben wir, gleichfalls Wasserstoff zur Einheit wählend, die Gas-V. G., für die übrigen Elemente auf Grund des Dulong-Petit'schen Gesetzes die Atomgewichte festgestellt.

Verglichen wir nun die Vbdgsg. und die Atg. (S. 22), so

ergab sich, dass bei gewissen Elementen beide gleich sind (H, Cl, Br, J, K, Na, Ag), dass bei anderen das Atg. doppelt so gross ist als das Vbdgsg (O, S, Mg, Ca, Fe, Cu, Pb u. s. w.). Bei diesen letzteren ist also 1 At. = 2 Aeq.

Wir wurden hierdurch zu der Unterscheidung *einwerthiger* und *zweiwerthiger* Elementaratome geführt. Beide Arten treten *untereinander* zu je *einem* At. zusammen, allein ein zweiwerthiges At. bindet *zwei* einwerthige Atome.

Wenn man die Atg. von Ca, Mg, Fe, Cu, Pb etc. halb so gross nähme, so würden sie gleich den Vbdgsg. sein. Dass dies nicht der Fall ist, liegt in der vorausgesetzten gleichen Atomenwärme der Elemente. Allein auch wenn diese nicht stattfände, so würde der Satz von *Avogadro* (bei O und S) allein schon zwingen, Vbdgsg. und Atg. nicht immer gleich zu setzen.

Elemente, deren Atom sich mit *drei* At. Wasserstoff (oder Chlor) verbindet, wie N, P, As, Sb, B, nennt man dreiwerthige, und unterscheidet in gleicher Art vierwerthige (C, Si, Ti, Zr), fünfwerthige (Ta, Nb, V) und sechswerthige (Mo, W, U).

Jedes Element hat nur *ein* Atg., allein sehr viele Elemente haben zwei oder mehr Vbdgsg. oder Aeq., weil sie sich dem Gesetz der vielfachen Proportionen gemäss mit Chlor, Sauerstoff oder Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden. Wir sahen, dass die Aeq. des Eisens sich = 3 : 2, die des Kupfers = 2 : 1 verhalten (S. 24). Das Vbdgsg. des Eisens = 28 gilt also blos für gewisse Eisenverbindungen, wie FeO (28 : 8) $FeCl^2$ (28 : 71), FeS (28 : 16). Das Vbdgsg. des Kupfers = 31,7 ist abgeleitet blos aus CuO (31,7 : 8) $CuCl^2$ (31,7 : 71), CuS (31,7 : 16). Das *Eisenoxyd*, das *Kupferoxydul* und die ihnen proportionalen, d. h. aus ihnen direkt entstehenden Verbindungen führen auf die Vbdgsg. Fe = $18\frac{2}{3}$, Cu = 63,4. Das Eisen ist zweiwerthig im Oxydul, das Kupfer ist zweiwerthig im Oxyd.

Betrachtet man die Werthigkeit als das Vermögen eines Atoms, sich mit einem oder mehreren At. Wasserstoff (Chlor, Sauerstoff) zu verbinden, so müssen solche mehrwerthigen Elemente wie Eisen und Kupfer verschiedene Werthigkeit haben, das Eisen müsste in Fe^2O^3, Fe^2Cl^6 dreiwerthig (oder

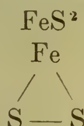
2 At. Eisen müssten sechswerthig), das Kupfer in Cu^2O, CuCl (oder Cu^2Cl^2) einwerthig sein. Ja wir werden in FeS^2, wenn der Schwefel zweiwerthig ist, das Eisen als vierwerthig, das Mangan in MnO, Mn^2O^3, MnO^2, MnO^3, Mn^2O^7 zwei-, drei-, vier-, sechs- und siebenwerthig annehmen müssen. Das Chlor müsste in Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, Cl^2O^5, Cl^2O^7 ein-, drei-, vier-, fünf- und siebenwerthig sein.

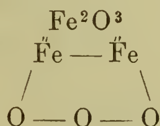
In dieser Weise wäre aber der Begriff Werthigkeit nichts weiter als ein anderer und daher unnützer Ausdruck des Gesetzes der vielfachen Proportionen.

Die Mol. Grösse einer Verbindung kennen wir nur, wenn sie gasförmig ist. Die Valenz der Elemente in gasförmigen Verbindungen ist eine constante; ist sie es auch in flüssigen und festen?

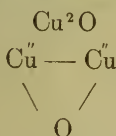
Geht man davon aus, dass Elemente wie Sauerstoff und Schwefel auch in nicht gasförmigen Verbindungen ihre Werthigkeit unverändert behalten, so lässt sich die constante Valenz der mit ihnen verbundenen mehrwerthigen Atome durch die (im folgenden Abschnitt zu besprechende) gegenseitige Bindung erklären.

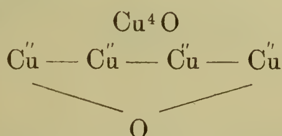
Z. B. Eisen zweiwerthig in



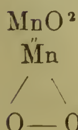


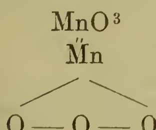
Kupfer zweiwerthig in

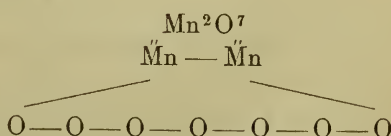




Mangan zweiwerthig in







Allein diese Ansicht ist nicht statthaft, wenn solche Ver-

bindungen einwerthige Atome enthalten, wie z. B. Fe^2Cl^6, Ag^4O.

Deshalb wird von vielen Chemikern angenommen, dass die Atome der Elemente ein Maximum der Valenz haben, welches jedoch in manchen Fällen nicht zur Geltung komme, so dass nur ein Theil der Verwandschaftseinheiten gebunden sei. Verbindungen, in welchen dies der Fall ist, nennt man ungesättigte.

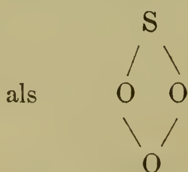
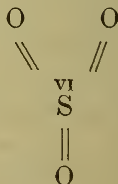
Ist das Kupferatom zweiwerthig, so ist Cu^2O eine ungesättigte Verbindung. In Cu^4O könnte sogar nur $\frac{1}{4}$ seiner V. E. gesättigt sein. Da es aber jedenfalls ein noch höheres Oxyd, Cu^2O^3 oder CuO^2 giebt, so müsste das Maximum der Valenz noch höher liegen.

Silberoxyd Ag^2O und Chlorsilber AgCl sind sicherlich gesättigte Verbindungen; das Silber ist einwerthig. Wollte man aus der Existenz des Superoxyds AgO schliessen, das Silber sei zweiwerthig, so würde Ag^2O ungesättigt sein.

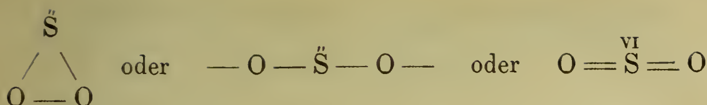
Weil das Mol. des Eisenchlorids Fe^2Cl^6 ist, schliesst man, Fe sei vierwerthig (z. B. in FeS^2), und im Chlorid seien beide Atome durch eine V. E. gebunden, also sechswerthig. Dann ist FeO ebenso wie $FeCl^2$ ungesättigt. Es muss also auch hier eine Bindung mehrwerthiger Atome angenommen werden.

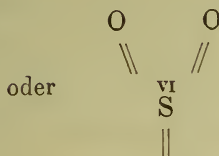
Manche Chemiker betrachten den Schwefel als sechswerthig, wie SO^3 beweise; allein in SO^2 seien nur 4, in H^2S nur 2 V. E. gesättigt.

Indessen lässt sich die Valenz eines Elements überhaupt nicht aus seinen festen oder flüssigen Verbindungen ersehen, denn dies hängt von den Vorstellungen über ihre Constitution ab. Denken wir uns SO^3

als  oder 

so gehen wir im ersten Fall von der Zweiwerthigkeit, im letzten von der Sechswerthigkeit des Schwefels aus. Ist SO^2

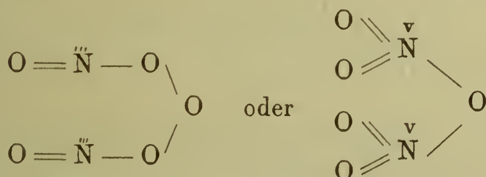


oder 

so ist der Schwefel im ersten Fall zweiwerthig, die Verbindung gesättigt, im zweiten Fall zweiwerthig, die Verbindung ungesättigt, im dritten Fall vierwerthig, im vierten sechswerthig, die Verbindung ungesättigt.

Aehnlich ist es beim Stickstoff. In NH^3, N^2O^3 erscheint sein Atom dreiwerthig. Ist es nun fünfwerthig in N^2O^5? oder in NH^4 (Ammonium), welche Gruppe einwerthig erscheint?

Auch hierüber entscheiden die Formeln nicht. So z. B. kann man das Anhydrid der Salpetersäure, je nachdem man den Stickstoff drei- oder fünfwerthig nimmt, durch die Constitutionsformeln



ausdrücken. Nur das Ammonium und seine Verbindungen verlangen ein fünfwerthiges Stickstoffatom.

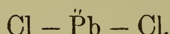
Aus der Existenz von Jodtrichlorid JCl^3 hat man auf die Dreiwerthigkeit des Jods, aus SCl^4 auf die Vierwerthigkeit des Schwefels geschlossen. Allein die leichte Zersetzbarkeit dieser Körper lässt glauben, dass sie, wie man sich ausdrückt, nicht atomistische sondern molekulare Verbindungen seien, d. h. $JCl + Cl^2$ und $SCl^2 + Cl^2$.

Aehnliche Betrachtungen wie beim Stickstoff lassen sich auch beim Phosphor anstellen.

Wenn man einwerthige Elemente diejenigen nennt, von welchen 1 At. in ihren in Gasform existirenden Verbindungen nicht mehr als 1 At. eines andern Elements aufnimmt oder vertritt, so ist Werthigkeit das Vermögen eines Elementaratoms, eine gewisse Zahl einwerthiger Atome zu binden oder zu vertreten.

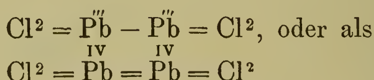
Die Werthigkeit solcher Elemente, welche keine gasförmigen Verbindungen bilden, leitet man gewöhnlich aus der Analogie ihrer Verbindungen mit ähnlichen in Gasform darstellbaren Verbindungen anderer Elemente ab.

Aus der Analogie des Chlorbleis mit dem Quecksilberchlorid, dessen Mol. = $HgCl^2$ ist, leiten wir für jenes das Mol. $PbCl^2$ ab; dieses Mol. ist aber nur ein angenommenes, hypothetisches. Danach ist Pb zweiwerthig,



$$Cl - \overset{''}{Pb} - Cl.$$

Es könnte aber auch Pb^2Cl^4 sein. In diesem Fall wird es zweifelhaft, ob Pb drei- oder vierwerthig ist, weil man sich das Salz als



$$Cl^2 = \overset{'''}{Pb} - \overset{'''}{Pb} = Cl^2, \text{ oder als}$$
$$Cl^2 = \overset{IV}{Pb} = \overset{IV}{Pb} = Cl^2$$

denken könnte.

Die Vierwerthigkeit des Bleiatoms findet ausserdem in dem Bioxyd PbO^2 und in gewissen organischen Bleiverbindungen eine Stütze.

Man sieht, die aus hypothetischen Molg. nicht gasförmiger Verbindungen abgeleitete Werthigkeit von Elementaratomen ist unsicher.

VIII. Die Constitution chemischer Verbindungen.

Im VI. Abschnitt S. 25 wurde der Begriff der chemischen Constitution entwickelt; es wurden die Gründe dargelegt, welche zur Annahme einer bestimmten Stellung der Elementaratome im Mol. zwingen, unter welchen namentlich die Existenz isomerer Körper hervortrat.

Die Aufgabe, die Constitution einer Verbindung zu ermitteln, ist zunächst nur für solche Verbindungen zu lösen, deren Mol. G. durch ihr Gas-V. G. bestimmt ist, bei denen also ausserdem die Art und Zahl der zusammensetzenden Atome und deren Werthigkeit bekannt sind.

Wir müssen hier etwas ausführlicher auf die Isomerie eingehen, welche zu der Theorie von den zusammengesetzten Radikalen geführt hat, die bei der Lehre von der Constitution eine wesentliche Rolle spielen.

Eine Verbindung Hg^2SO^4 kann bei ihrer Zersetzung durch HKO entweder Hg^2O oder HgO, bei Einwirkung von H^2SO^4 entweder nichts oder SO^2 geben. Im ersteren Falle nennen wir sie schwefelsaures Quecksilberoxydul (gleichsam $Hg^2O + SO^3$), im zweiten basisch schwefligsaures Quecksilberoxyd ($2HgO + SO^2$). Beide würden isomer sein (doch ist die Existenz der letzteren hier nur angenommen).

Stellen wir aus 4CuO und As^2O^3 die Verbindung $Cu^4As^2O^7$ dar, so ist der Körper zweifellos ein basisch arsenigsaures Kupferoxyd, und sollte bei der Zersetzung durch starke Basen, z. B. HKO, Kupferoxyd und arsenige S. liefern. Allein er giebt in Folge der reducirenden Wirkung der arsenigen S. Kupferoxydul und Arsensäure, gleichsam als wäre er aus $2Cu^2O$ und As^2O^5 entstanden.

Nirgends aber sind isomere Verbindungen häufiger als unter den organischen. Cellulose, Stärke, Gummi sind $C^6H^{10}O^5$ oder $nC^6H^{10}O^5$.

Formaldehyd	CH^2O
Essigsäure	$C^2H^4O^2$
Milchsäure	$C^3H^6O^3$
Traubenzucker	$C^6H^{12}O^6$

sind isomer.

Man kennt nicht weniger als sechs verschiedene Körper von dem Mol. G. $C^6H^{12}O^2$, die in ihren Eigenschaften verschieden sind. Am schlagendsten tritt ihre Verschiedenheit in ihrem Verhalten gegen HKO hervor.

I.	$C^6H^{12}O^2 = C^6H^{11}KO^2$; H^2O		
	Capronsäure	Caprons. Kali	Wasser
II.	$C^6H^{12}O^2 = C^5H^9KO^2$; CH^4O		
	Valerians. Methyl	Valerians. Kali	Methylalkohol
III.	$C^6H^{12}O^2 = C^4H^7KO^2$; C^2H^6O		
	Butters. Aethyl	Butters. Kali	Aethylalkohol
IV.	$C^6H^{12}O^2 = C^3H^5KO^2$; C^3H^8O		
	Propions. Propyl	Propions. Kali	Propylalkohol
V.	$C^6H^{12}O^2 = C^2H^3KO^2$; $C^4H^{10}O$		
	Essigs. Butyl	Essigs. Kali	Butylalkohol
VI.	$C^6H^{12}O^2 = CHKO^2$; $C^5H^{12}O$		
	Ameisens. Amyl	Ameisens. Kali	Amylalkohol

Hieraus folgt, dass in I. die sechs Kohlenstoffatome bei der Zersetzung sich gleich verhalten, dass in II. und VI. fünf von ihnen unter sich fester gebunden sind als das sechste, dass dies in III. und V. von 4 und 2, in IV. von je drei At. gilt. Um dies auszudrücken schreibt man die Formeln

I. $C^6H^{11}(H)O^2$ IV. $C^3H^5(C^3H^7)O^2$
II. $C^5H^9(CH^3)O^2$ V. $C^2H^3(C^4H^9)O^2$
III. $C^4H^7(C^2H^5)O^2$ VI. $CH(C^5H^{11})O^2$

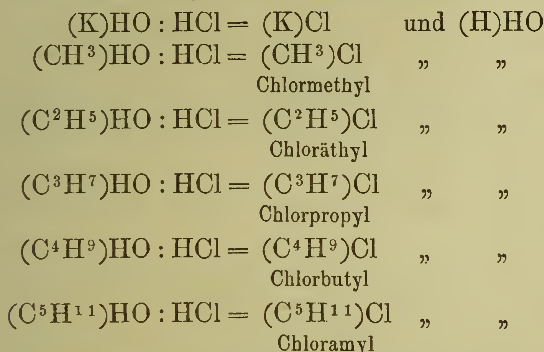
Bei der Einwirkung des Kaliumhydroxyds tritt K an die Stelle des eingeklammerten Theils der Verbindung, so dass sich bilden:

I. $C^6H^{11}KO^2$ und $(H)HO$
II. $C^5H^9KO^2$ „ $(CH^3)HO$
III. $C^4H^7KO^2$ „ $(C^2H^5)HO$
IV. $C^3H^5KO^2$ „ $(C^3H^7)HO$
V. $C^2H^3KO^2$ „ $(C^4H^9)HO$
VI. $CHKO^2$ „ $(C^5H^{11})HO$.

Indem man in dieser Art die Formel einer Verbindung zertheilt, will man sagen, dass in dem Mol. bestimmte Atomgruppen existiren, innerhalb deren der Zusammenhang ein festerer sei. Man nennt sie zusammengesetzte Radikale.

Bei der Zersetzung von $C^6H^{12}O^2$ durch KHO sieht man, dass die Kohlenstoffatome, welche sich mit einem Theil des

Wasserstoffs von der Gesammtgruppe trennen, sich mit der Gruppe HO (Hydroxyl) vereinigen. Die neuen Verbindungen verhalten sich in gewisser Hinsicht ähnlich dem KHO, wie z. B. bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff.



$$(K)HO : HCl = (K)Cl \quad \text{und} \quad (H)HO$$

$$(CH^3)HO : HCl = (CH^3)Cl \quad \text{„} \quad \text{„}$$

Chlormethyl

$$(C^2H^5)HO : HCl = (C^2H^5)Cl \quad \text{„} \quad \text{„}$$

Chloräthyl

$$(C^3H^7)HO : HCl = (C^3H^7)Cl \quad \text{„} \quad \text{„}$$

Chlorpropyl

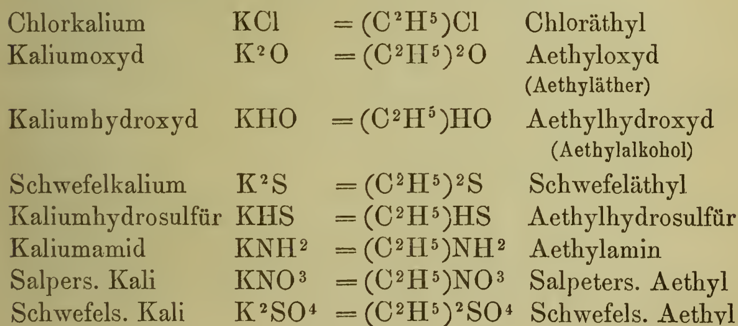
$$(C^4H^9)HO : HCl = (C^4H^9)Cl \quad \text{„} \quad \text{„}$$

Chlorbutyl

$$(C^5H^{11})HO : HCl = (C^5H^{11})Cl \quad \text{„} \quad \text{„}$$

Chloramyl

Die Radikale Methyl, Aethyl u. s. w. verhalten sich also ähnlich wie Elemente, und man kann die entsprechenden Verbindungen eines Elements wie Kalium und eines solchen Radikals, z. B. Aethyl, einander direkt gegenüberstellen.



Chlorkalium	KCl	$= (C^2H^5)Cl$	Chloräthyl
Kaliumoxyd	K^2O	$= (C^2H^5)^2O$	Aethyloxyd (Aethyläther)
Kaliumhydroxyd	KHO	$= (C^2H^5)HO$	Aethylhydroxyd (Aethylalkohol)
Schwefelkalium	K^2S	$= (C^2H^5)^2S$	Schwefeläthyl
Kaliumhydrosulfür	KHS	$= (C^2H^5)HS$	Aethylhydrosulfür
Kaliumamid	KNH^2	$= (C^2H^5)NH^2$	Aethylamin
Salpers. Kali	KNO^3	$= (C^2H^5)NO^3$	Salpeters. Aethyl
Schwefels. Kali	K^2SO^4	$= (C^2H^5)^2SO^4$	Schwefels. Aethyl

u. s. w.

Solcher analogen Reihen giebt es eine grosse Zahl.

Die Constitution der Verbindungen ist also von den zusammengesetzten Radikalen abhängig, und diese sind gleich den Elementen ein- oder mehrwerthig.

Einwerthige sind: Cyan = NC, Ammonium = H^4N, Methyl = CH^3, Aethyl = C^2H^5. Sie sind aequivalent H, Cl, K etc.

Zweiwerthige sind: Sulfuryl = SO^2, Carboxyl = CO,

Aethylen = C^2H^4. Sie sind äquivalent 2H, oder O, S, Ca, Zn etc.

Dreiwerthige sind: Phosphoryl = PO. Ferner CH etc. Sie sind äq. 3H oder N, P etc.

Die Atomgruppen, welche wir zusammengesetzte Radikale nennen, welche sich bei Zersetzungen erhalten und in neue Verbindungen eintreten, häufig auch isolirt existiren, reichen indessen nicht immer zur Erklärung der Constitution aus, indem sie nicht alle Bildungs- und Zersetzungsweisen erklären.

Den Alkohol betrachtet man als eine Aethylverbindung, als $(C^2H^5)HO$, allein in gewissen Fällen erscheint er gleichsam als $(C^2H^4)H^2O$.

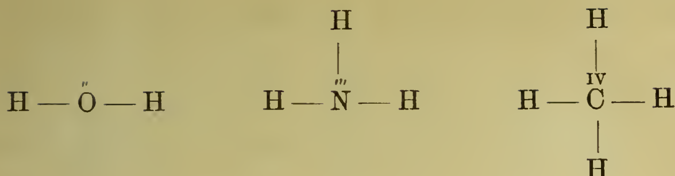
Die Cyanwasserstoffsäure (CN)H liefert Zersetzungsprodukte, die zugleich auf (CH)N schliessen lassen.

Ammoniumverbindungen verhalten sich nicht selten so, als ob sie nicht NH^4, sondern NH^3 enthielten.

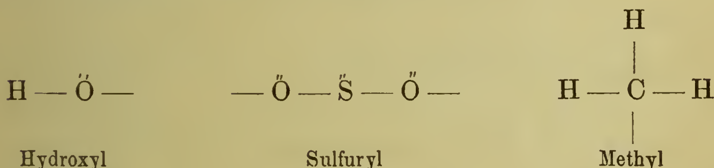
Demnach wird es fraglich, ob die zusammengesetzten Radikale in den Mol. präexistiren. Da jede Verbindung nur eine bestimmte Constitution haben kann, so ist es nöthig, dieselbe so zu denken, dass sie erkläre, weshalb eine und dieselbe Verbindung in verschiedener Weise sich bilden und zersetzen könne, dass sie erkläre, warum dieselben Atome so zu sagen gleichzeitig verschiedenen Molekülbruchtheilen angehören können.

Nachdem man anfänglich die Mehrzahl der Verbindungen von den Molekulartypen HCl, H^2O, H^3N, H^4C durch Substitution abgeleitet hatte (Typentheorie), ist später die Ansicht zur Geltung gelangt, dass jedes einzelne der im Mol. enthaltenen Atome nur zu den nächstliegenden Anziehung habe, dass also alle Atome, je nach ihrer Werthigkeit an einander hängen. Dies ist die Theorie der Atomverkettung.

Danach hängt ein einwerthiges Atom nur mit einem anderen Atom zusammen, während ein zweiwerthiges innerhalb der Kette mit zwei anderen Atomen zusammenhängt. Sind die beiden Endglieder einer solchen Kette einwerthige Atome, so ist die Kette geschlossen, das Ganze ist eine gesättigte Verbindung. Z. B.



Bleiben V. E. übrig, so ist die Verbindung ungesättigt; sie ist ein Radikal im Sinne der Radikaltheorie. Z. B.



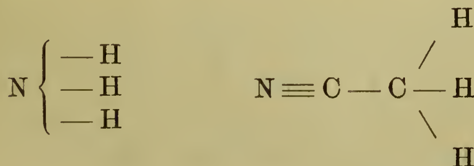
Eine solche auf der Atomverkettung beruhende Vorstellung von der Constitution einer Verbindung lässt dieselbe gleichsam als das Substitutionsprodukt verschiedener Grundverbindungen erscheinen.

Die Verbindung C^2H^3N ist ebenso ein Substitutionsprodukt von CH^4 wie von NH^3.

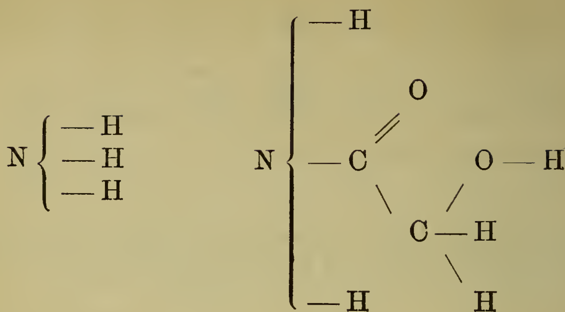
Von CH^4:



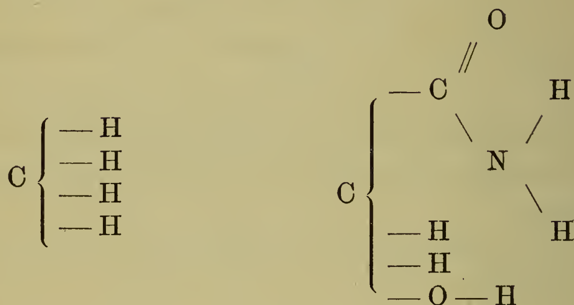
Von NH^3:



Das salpetrigsaure Aethyl, $C^2H^5NO^2$, bezoegn auf Ammoniak, ist



Bezogen auf Grubengas ist es



Wenn sich aber eine und dieselbe Verbindung von verschiedenen Grundformen (Typen) ableiten lässt, so haben diese als solche überhaupt keine Bedeutung.

Das Wesentliche für die Verkettung der Atome liegt darin, dass die mehrwerthigen einen Theil ihrer V. E. zu ihrer gegenseitigen Bindung verbrauchen, und dass einwerthige sich nur unter einander oder die Reste der V. E. von mehrwerthigen binden können.

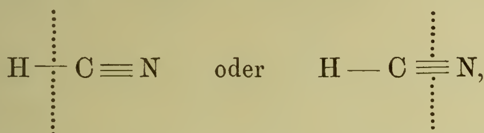
Jetzt begreift man, wie dieselben Atome einer Verbindung scheinbar gleichzeitig verschiedenen Gruppen angehören können, wie eine Verbindung scheinbar verschiedene Radikale enthalten kann, und man sieht, dass jede auf die Existenz eines bestimmten Radikals begründete Formel nicht die Constitution der Verbindung ausdrückt.

Wenn die Cyanwasserstoffsäure sich oft wie (CN)H, bisweilen aber auch, wie (CH)N verhält, so dürfen wir weder die

eine noch die andere Atomgruppe als präexistirend annehmen. Sie ist in Wahrheit



allein je nachdem durch die eine oder andere Reaktion der Zusammenhang des Mol. unterbrochen wird,



kommt die einwerthige Gruppe CN oder die dreiwerthige CH zum Vorschein.

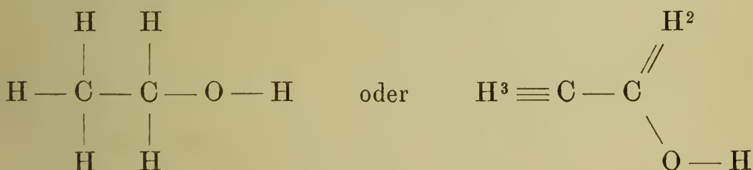
Wir sagten, das Verhalten des Aethylalkohols habe zur Annahme des Radikals Aethyl geführt, zu der Ansicht, er sei



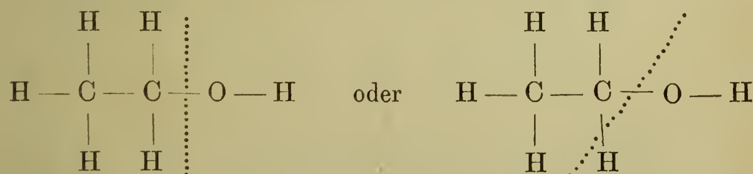
es gäbe jedoch auch Fälle, in denen er als das zweiwerthige Aethylen enthaltend betrachtet werden könne,



Die Verkettung seiner Elemente in folgender Art



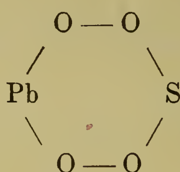
kann in verschiedener Weise unterbrochen werden, wie z. B.



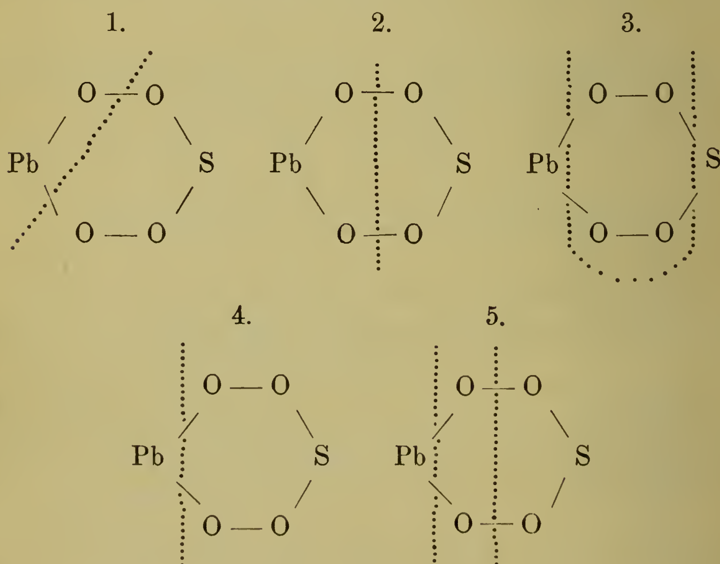
so dass jene Atomgruppen zum Vorschein kommen, ohne dass man gezwungen wäre, die eine oder andere als präexistirend zu betrachten.

Wir finden indessen Beispiele dieser Art ebenso unter den

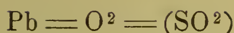
unorganischen Verbindungen. Das schwefelsaure Blei $PbSO^4$ wird, die Zweiwerthigkeit des Bleis und Schwefels vorausgesetzt, ganz einfach als



zu denken sein; seine manichfache Bildungs- und Zersetzungsweise lässt sich dann leicht begreifen, wenn man diesen Atomcomplex an verschiedenen Stellen trennbar oder getrennt sich vorstellt:



1. Bildung aus PbO und SO^3; 2. aus PbO^2 und SO^2; 3. aus PbS und 4O; 4. aus Pb und H^2SO^4; 5. Zersetzung in Pb, SO^2 und O^2. Früher wurde die Präexistens von PbO und von SO^3 in dem Salze angenommen; später dachte man sich, 2 Sauerstoffatome bänden einerseits das Bleiatom, andererseits die präexistirende Gruppe (das Radikal) SO^2.

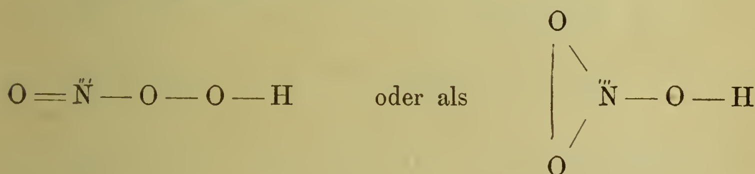


$$Pb = O^2 = (SO^2)$$

Die zusammengesetzten Radikale haben ihre Bedeutung als im Mol. präexistirende Atomgruppen verloren, allein sie treten bei Zersetzungen hervor und in neue Verbindungen über. Deshalb deutet man sie in den Formeln, schon der Kürze wegen, häufig an.

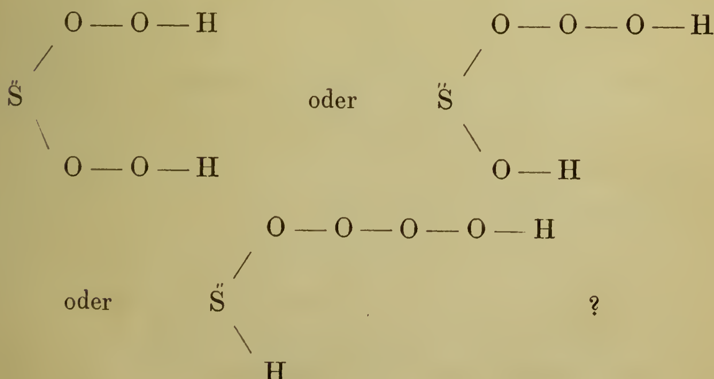
Während in Kohlenstoffverbindungen, deren Mol. G. durch Wägung in Gasform bekannt ist, die Bindung je zweier Kohlenstoffatome durch eine, zwei oder drei V. E. feststeht, und ebenso die Stellung der übrigen Atome in vielen Fällen sich mit einer mehr oder minder grossen Wahrscheinlichkeit angeben lässt, giebt es viele Fälle, in denen man bezüglich dieser Fragen im Zweifel bleibt.

Ist die Salpetersäure als



zu denken?

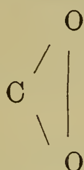
Ist die Schwefelsäure

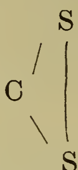


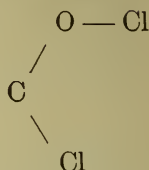
Ganz besonders werden die Vorstellungen von der Constitution vieler Verbindungen von der Werthigkeit eines in ihnen

enthaltenen Elements bedingt. Ist diese zweifelhaft, so ist jene es nicht minder.

Die Kohlenstoffverbindungen CO^2, CS^2, $COCl^2$ als



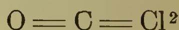




gedacht, setzen die Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs voraus. Da wir jedoch wissen, dass er vierwerthig ist, müssen wir uns jene Verbindungen als

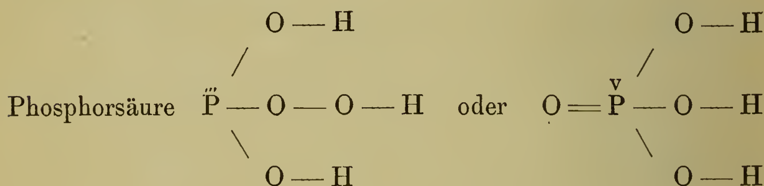


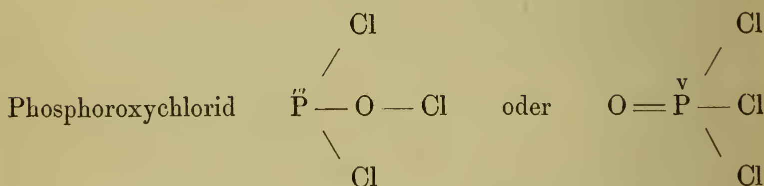




denken.

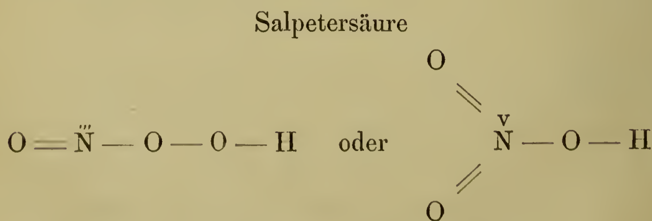
Je nachdem man den Phosphor als drei- oder fünfwerthig betrachtet, schreibt man:

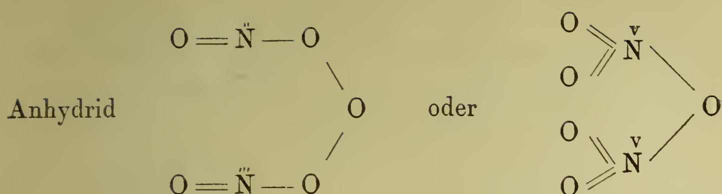




Gleiches gilt vom Stickstoff. Z. B.

Salpetersäure





Die Schwierigkeiten in der Ermittelung der Constitution liegen also in der Unsicherheit theils der Werthigkeit der Elemente, theils der Stellung der Atome gegen einander.

IX. Verbindung und Zersetzung.

Chemische Verwandschaft (Affinität).

Elektrochemische Theorie.

Während wir den Molekülen eine stetige Bewegung zuschreiben, müssen wir eine solche auch für die in den Mol. eingeschlossenen Atome annehmen, jedoch mit der Massgabe, dass sie dabei stets innerhalb der Grenzen ihrer gegenseitigen Anziehung bleiben.

Wenn die Bewegung der Atome in zwei chemisch verschiedenen Molekülen sich so verstärkt, dass sie diese Grenze überschreiten, so dass die einen in die Anziehungsphäre der anderen gerathen, so nennen wir diesen Vorgang Zersetzung.

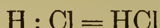
Der Akt der Zersetzung ist in der Regel von dem einer Verbindung begleitet und umgekehrt. In beiden werden Moleküle in Atome zertheilt, und zwar entweder in materiell gleiche oder ungleiche.

Jede chemische Wirkung ist die Folge einer Spaltung von Molekülen in Atome. Mithin ist jede Verbindung oder Zersetzung ein Austausch, eine doppelte oder Wechselzersetzung.

Selbst wenn eine Verbindung ganz einfach durch Zusammentreten ihrer Bestandtheile sich bildet, muss eine solche

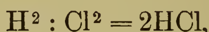
doppelte Zersetzung stattfinden. Denn die Mol. der beiden Körper üben erst dann eine gegenseitige Wirkung aus, wenn ihre innere Bewegung bis zu der Spaltung in Atome gesteigert ist. Die Mol. als solche wirken nicht aufeinander.

Deshalb darf man nicht schreiben



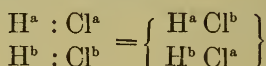
$$H : Cl = HCl$$

sondern muss schreiben



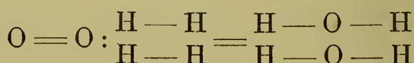
$$H^2 : Cl^2 = 2HCl,$$

und sich den Vorgang so denken



$$\begin{matrix} H^a : Cl^a \\ H^b : Cl^b \end{matrix} = \left\{ \begin{matrix} H^a\,Cl^b \\ H^b\,Cl^a \end{matrix} \right\}$$

Die Bildung des Wassers erfolgt nicht aus O und H^2, sondern 1 Mol. Sauerstoff und 2 Mol. Wasserstoff wirken aufeinander unter Umständen, welche ein Zerfallen in Atome herbeiführen.



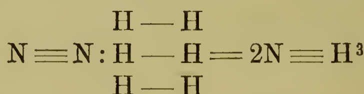
$$O = O : \begin{matrix} H - H \\ H - H \end{matrix} = \begin{matrix} H - O - H \\ H - O - H \end{matrix}$$

Ammoniak oder Phosphortrichlorid entstehen nicht so:



$$N : 3H, \text{ oder } P : 3Cl,$$

denn 2 N ist die kleinste Menge freien Stickstoffs, und der Wasserstoff oder das Chlor würden in diesem Fall zu $\frac{2}{3}$ als Mol., zu $\frac{1}{3}$ als zersetztes Mol. wirken. Man hat zu schreiben



$$N \equiv N : \begin{matrix} H - H \\ H - H \\ H - H \end{matrix} = 2N \equiv H^3$$

Die Vorstellung, dass ein chemischer Prozess die Zerreissung der Mol. in Atome zur Voraussetzung habe, erklärt die so häufig beobachtete Wirkung eines Körpers im Entstehungsmoment (status nascendi); er wirkt durch seine Atome, die sich noch nicht zu Mol. vereinigt haben.

Chlorsilber wird in verdünnter Schwefelsäure durch eingeleitetes Wasserstoffgas nicht zersetzt. Bringen wir an Stelle das Wasserstoffs Zink oder Eisen hinzu, so wird das Silber, natürlich durch Wasserstoff, reducirt.

Als Ursache chemischer Verbindung und Zersetzung nahm

man früher eine besondere Kraft an, von der allgemeinen Anziehungskraft dadurch verschieden, dass sie nur in unmessbar kleinen Entfernungen sich äussere. Man nannte sie chemische Verwandschaft oder Affinität. Torbern Bergman und viele Chemiker nach ihm suchten die Ordnung der Verwandschaft eines Körpers zu anderen, die relative Stärke der Verwandschaft der letzteren zu dem gegebenen Körper auf dem Wege der Erfahrung festzustellen, ja man entwarf danach Verwandschaftstafeln.

Wenn AgJ durch Br, AgBr durch Cl zersetzt wird, so wäre die Affinität des Silbers zu diesen drei Elementen ihrer Reihenfolge nach bestimmt.

Allein man fand bald, dass die unter gewissen Umständen geltende Verwandschaftsordnung unter anderen keine Geltung hat.

AgCl wird durch HJ zu AgJ und HCl.

Ueberhaupt beobachtet man zahlreiche Fälle der Umkehrung der Verwandtschaft.

Chlor zersetzt Wasser und bildet Chlorwasserstoff; dieser wird durch Sauerstoff zersetzt, so dass Chlor frei wird. Eisenoxyd wird durch Kohle reducirt; Kohlenoxyd verwandelt Eisen in Kohleneisen. Eisenoxyd wird in Wasserstoff reducirt; Eisen wird durch Wasserstoff oxydirt.

C. L. Berthollet bewies, dass die Wirkung der Körper aufeinander nicht blos von ihrer Verwandschaft, sondern auch von ihrer Masse abhängt; ein in grosser Menge vorhandener Körper wirkt schon allein hierdurch.

Chlorsilber, in Wasserstoff geschmolzen, verwandelt sich in Silber. Dieses, in Chlorwasserstoff erhitzt, bildet Chlorsilber. Das Entgegengesetzte findet statt, weil im ersten Fall ein Uebermass von Wasserstoff, im zweiten ein solches von Chlorwasserstoff vorhanden ist.

Durch denselben scharfsinnigen Forscher wurden zahlreiche Beweise für die Behauptung geliefert, dass, wenn ein Körper zu mehreren anderen mit ihm in Berührung gebrachten Verwandtschaft hat, er sich in beide gleichsam theilt, und zwar nach Massgabe seiner Verwandtschaft und der Menge der in Berührung gebrachten Körper.

Jedes Salz wird durch eine Säure theilweise zersetzt; das Resultat sind zwei Salze und zwei Säuren. Jedes Salz wird

durch ein anderes Salz theilweise zersetzt; das Resultat sind vier Salze.

Berthollet's Ansicht zufolge ist die Zersetzung nur dann eine vollständige, wenn unter den Produkten ein flüchtiger, oder ein schwer- oder unlöslicher Körper auftritt, dessen Verflüchtigung oder Abscheidung das Endresultat bedingt. Immer mehr hat sich im Laufe der Zeit die Richtigkeit dieser Ansichten bewährt.

Unzweifelhaft ist die Ursache der chemischen Thätigkeit der Körper eine ihren kleinsten Theilen innewohnende Kraft, und zwar unter Umständen eine sehr bedeutende.

Wenn sich 1 Grm. Wasserstoff mit 8 Grm. Sauerstoff zu Wasserstoff verbindet, so wird dadurch so viel Wärme frei, dass dadurch 34500 Grm. = 34,5 Kilogrm. Wasser um 1° erwärmt werden. Bekanntlich nennt man die Wärme, welche 1 Kilo Wasser um 1° erwärmt, das mechanische Wärmeäquivalent, und sie entspricht einer Arbeit von 425 Kilogrammmetern. Bei der Bildung von 9 Grm. Wasser = 11,16 Liter Dampf wird also Wärme frei, welche einer Arbeit von

$$34{,}5 \times 425 = 14662{,}5$$

Kilogrammmetern entspricht, d. h. einer Kraft, welche 14662,5 Kilogramm in einer Sekunde 1 Meter, oder 1 Kilogr. 14662,5 Meter hoch heben würde.

Die chemische Wirkung der Körper auf einander erklären, heisst: ihre Ursache und die Bedingungen angeben, weshalb sie so und nicht anders erfolgt. Wird die Ursache Verwandschaft, Affinität, genannt, so sind jene Bedingungen dadurch nicht festgestellt; die beobachteten Erfolge sind blos mit einem besonderen Ausdruck bezeichnet. Mithin genügt die Annahme einer sogenannten chemischen Verwandschaft als Grund der Anziehung materiell verschiedener Körper durchaus nicht.

Wäre die Verwandschaft eine besondere Kraft, so müsste sie sich messen und auf eine Einheit zurückführen lassen. Der chemische Prozess würde erklärt sein, wenn er aus physikalischen Prozessen abgeleitet werden könnte, und in der That hat man eine solche Beziehung nachweisen zu können geglaubt.

Die Entwicklung von Wärme und Licht bei chemischen Prozessen führte längst zu einem Vergleich chemischer und

elektrischer Erscheinungen. Der elektrische Strom zersetzt chemische Verbindungen; die Elektrolyse des Wassers durch Nicholson und Carlyle, die der Alkalien durch H. Davy waren wichtige Entdeckungen. Die Elektricität ruft Verbindungen hervor. Bie Berührung zweier Metalle mit einer Flüssigkeit erzeugt einen elektrischen Strom; beim Auflösen eines Metalls in einer Säure lässt sich freie Elektricität wahrnehmen. Jede den Strom leitende Verbindung wird durch Elektrolyse in zwei Theile zersetzt, welche sich an den beiden Polen (Elektroden) ansammeln.

Hieraus ging die elektrochemische Theorie hervor, deren Begründer H. Davy, besonders aber Berzelius waren. Ihre wesentlichen Punkte sind: die Atome der Elemente enthalten an sich die Quelle beider Elektricitäten; wenn sich zwei Elemente verbinden, so zeigen im Augenblick des Verbindens die Atome des einen blos positive, die des anderen blos negative Elektricität; nach erfolgter Verbindung sind beide Elektricitäten gebunden; bei Zersetzung der Verbindung tritt jeder Bestandtheil mit der ihm eigenen El. wieder auf.

Die elektrochemische Theorie behauptet also, der chemische Prozess beruhe auf einer Ausgleichung der entgegengesetzten El. der Körper, bei welcher Wärme und Licht ebenso als Begleiter auftreten, wie beim elektrischen Funken und Strom. Die Theorie theilt die Elemente in elektropositive und negative; sie betrachtet jede Verbindung als eine dualistische, nimmt in in jeder einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandtheil an, welche bei der Elektrolyse von den entgegengesetzten Elektroden angezogen werden.

Wir werden sehen, dass der elektrochemische Charakter nur bei wenigen Elementen beständig ist, dass also nur die Atome einiger wenigen sich wirklich unipolar verhalten. Wasserstoff, Kalium, Natrium etc. sind stets elektropositiv; Fluor, Sauerstoff stets elektronegativ. Allein viele der übrigen sind je nach Umständen beides. Schwefel ist elektronegativ gegen Wasserstoff oder Metalle, elektropositiv gegen Sauerstoff.

Die elektrochemische Theorie behauptet die elektrische Polarität der Atome. Allein eine solche ist thatsächlich nicht nachzuweisen. Nicht jede Verbindung besteht aus zwei elektrochemisch verschiedenen Bestandtheilen. Die Produkte der

Elektrolyse von Verbindungen aus mehr als zwei Elementen sind nicht deren Bestandtheile (s. den nächsten Abschnitt), sondern Zersetzungsprodukte.

Der elektrochemischen Theorie gemäss zeigen Körper, deren elektrischer Gegensatz stark ausgesprochen ist, die grösste Anziehung zu einander und bilden die festesten Verbindungen. Dies gilt unstreitig von Wasserstoff und Chlor; dennoch lässt sich jener durch dieses ersetzen, wovon viele organische Verbindungen und ihre chlorhaltigen Derivate Zeugniss geben. Wie sollte man dies erklären, da die elektrochemische Theorie verlangt, dass ein elektropositiver Körper nur durch einen stärker elektropositiven, ein elektronegativer nur durch einen stärker elektronegativen abgeschieden werden kann. Wegen dieser sogenannten Substitution des Wasserstoffs durch Chlor verwarf man die elektrochemische Theorie, freilich ohne Grund, weil ein Körper wie Chlor, welcher seinen wandelbaren elektrochemischen Charakter dem Sauerstoff gegenüber deutlich zeigt, wohl auch, wenn er auf eine Wasserstoff enthaltende Verbindung zersetzend wirkt, elektropositiv fungiren könnte. Indem man sagte: das Chlor vertritt den Wasserstoff, war die Analogie des chlorhaltigen Produkts mit der ursprünglichen Verbindung ausgesprochen, allein eine solche Analogie ist gar nicht nothwendig, denn dann müsste z. B. die Monochloressigsäure der Essigsäure ähnlicher sein als die Trichloressigsäure, was bekanntlich durchaus nicht der Fall ist.

Die elektrochemische Theorie hat die chemischen Erscheinungen allerdings nicht auf die physikalischen Gesetze der Elektricitätslehre zurückgeführt. Dennoch besteht unzweifelhaft ein Zusammenhang zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen, den eine spätere Zeit vielleicht in bestimmter, gesetzmässiger Weise ans Licht ziehen wird.

X. Elektrolyse von Verbindungen.

Eine flüssige chemische Verbindung wird durch den elektrischen Strom zersetzt, wenn sie ein Leiter desselben, ein Elektrolyt ist. Der Vorgang heisst elektrochemische Zersetzung

oder Elektrolyse. Die ausgeschiedenen Stoffe sammeln sich an den Stellen, an welchen der Strom ein- und austritt, den Polen oder Elektroden, und zwar an dem positiven Pol, der Anode, und an dem negativen, der Kathode.

Zu den Körpern, welche im flüssigen Zustande Nichtleiter sind, also nicht zersetzt werden, gehören u. a. die Anhydride der schwefligen und der Schwefelsäure, die Chloride von Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon und Zinn, Essigsäure, Aether, Harze, Gummi.

Bei der Elektrolyse einer Verbindung aus zwei Elementen werden dieselben an den Polen abgeschieden; der Erfahrung gemäss, das Körper mit entgegengesetzten freien El. sich anziehen, nennt man das am positiven Pol sich abscheidende Element den elektronegativen, das am negativen Pol sich abscheidende den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung. So findet man bei der Elektrolyse von

	elektropositiv	elektronegativ
Wasser	Wasserstoff	Sauerstoff
Metalloxyden	Metall	Sauerstoff
Chlorwasserstoff	Wasserstoff	Chlor
Chlormetallen	Metall	Chlor
Schwefelmetallen	Metall	Schwefel.

Eine Verbindung von mehr als zwei Elementen wird durch den elektrischen Strom in zwei Theile zerlegt, deren einer oder welche beide aus verschiedenen Atomen bestehen.

Bei der Elektrolyse von Ammoniumverbindungen tritt Ammonium NH^4 am negativen Pol, bei der von Cyanverbindungen Cyan NC am positiven Pol auf.

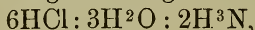
Findet an den Elektroden eine Gasentwickelung statt, so wird zwischen ihnen (wir denken sie uns aus Platin bestehend) eine neue elektromotorische Kraft wirksam, deren Richtung dem Hauptstrom entgegengesetzt ist, diesen also schwächt. Die Elektroden sind dann polarisirt.

Um die Stromstärke zu erfahren, dient ein Voltameter, ein Wasserzersetzungsapparat. Das in einer gegebenen Zeit entwickelte Volum Knallgas ist der Stromstärke proportional. Schaltet man in den Kreis eines Stroms mehrere Voltameter ein, so wird in allen gleichviel Wasser zersetzt. Mithin ist die chemische Wirkung des Stroms in einem jeden Querschnitt

der leitenden Drähte gleich gross, gleichwie es für die magnetische Wirkung des Stroms gilt.

Schaltet man in den Kreis eines Stroms ein Voltameter und Auflösungen eines Silber-, Blei- und Kupfersalzes ein, so stehen die im Voltameter entwickelte Menge Wasserstoff und die an den negativen Polen sich abscheidenden Mengen von Silber, Blei und Kupfer in dem Gewichtsverhältniss ihrer Aequivalente ($H = 1$, $Ag = 108$, $Pb = 103{,}5$, $Cu = 31{,}7$). Dasselbe geschieht, wenn die geschmolzenen Metallsalze der Elektrolyse unterliegen. Ein und derselbe elektrische Strom zersetzt also in gleichen Zeiten Aeq. der verschiedenen Verbindungen. Die Stärke der Zersetzung ist der Stromstärke proportional. Dies ist das von F a r a d a y gefundene e l e k t r o l y t i s c h e G e s e t z.

Bei der Elektrolyse von Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak sind die in derselben Zeit durch denselben Strom an den negativen Polen entwickelten Mengen Wasserstoff gleich gross. Es werden also gleichzeitig zersetzt

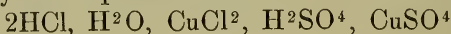


$$6HCl : 3H^2O : 2H^3N,$$

und es werden zugleich Chlor, Sauerstoff und Stickstoff in dem Volumverhältniss von $6 : 3 : 2$ frei. Die elektrolytischen Aeq. dieser Elemente sind mithin $2N = 3O = 6Cl$; die elektrolytischen Aeq. der Verbindungen sind solche Mengen, welche gleichviel des einwerthigen Elements (hier H) enthalten.

Derselbe Strom, welcher 134,4 Th. Kupferchlorid ($CuCl^2$) zersetzt, zersetzt auch 197,8 Th. Kupferchlorür ($2CuCl$ oder Cu^2Cl^2), d. h. solche Mengen, welche gleichviel Chlor enthalten, allein er scheidet aus jenem 63,4, aus diesem 126,8 Th. Kupfer ab. Elektrolytische Aeq. sind also $CuCl^2$ und $2CuCl$ (oder Cu^2Cl^2).

Elektrolytisch äquivalent sind



$$2HCl,\ H^2O,\ CuCl^2,\ H^2SO^4,\ CuSO^4$$

oder



$$3HCl,\ H^3N,\ SbCl^3$$

oder



$$4HCl,\ 2SnCl^2,\ SnCl^4.$$

Die elektrolytisch abgeschiedenen Stoffe stehen also in dem Verhältniss der Gleichwerthigkeit.

Die Resultate der Elektrolyse werden oft durch Nebenumstände modificirt, nämlich durch die Wirkung der abge-

schiedenen Körper auf die Elektroden, auf den Elektrolyten selbst und auf das Lösungsmittel. Dadurch entstehen sekundäre Wirkungen des Stroms.

Eine Wirkung der abgeschiedenen Körper auf die Elektroden findet statt, wenn eine Verbindung beider möglich ist. Wenn der positive Pol aus einem unedlen Metall besteht, wird Sauerstoff an ihm nicht frei; Chlor greift selbst Platinelektroden an, weshalb man statt ihrer Kohlenspitzen wählt.

Die Wirkung der Zersetzungsprodukte auf den Elektrolyt oder das Lösungsmittel ist eine mehrfache. Freiwerdender Sauerstoff ist theilweise Ozon; bei der Elektrolyse von Metallsalzen veranlasst er die Bildung von Superoxyden. Ein gewisser Antheil verbindet sich mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd.

Ein Strom, welcher ein Mol. schwefelsaures Kali oder Kupfer zersetzt, zersetzt ausserdem ein Mol. Wasser. Dem elektrolytischen Gesetz gemäss ist die Wasserzersetzung eine sekundäre Wirkung des Stroms; sie erfolgt durch die Wirkung der Zersetzungsprodukte des Salzes auf das Wasser.

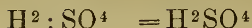
Ein Salz enthält ein Metall und einen Salzbildner oder Sauerstoff und ein elektronegatives Element. Unter den Metallen zersetzen die Alkali- und Erdmetalle das Wasser unter Bildung von Hydroxyden und Freiwerden von Wasserstoff. Ein Haloidsalz eines solchen Metalls liefert also bei der Elektrolyse durch primäre Zersetzung den Salzbildner (am positiven Pol), allein statt des Metalls tritt (am negativen Pol) das Hydroxyd auf, während sich an demselben Pol Wasserstoff entwickelt.

Die in einem Sauerstoffsalz mit dem Metall verbundene Atomgruppe zersetzt gleichfalls das Wasser unter Bildung der betreffenden Säure und Freiwerden von Sauerstoff. Deshalb tritt z. B. bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Kupfer am negativen Pol Kupfer, am positiven Schwefelsäure und Sauerstoff auf.

Bei der Elektrolyse eines Sauerstoffsalzes eines Alkalimetalls wird weder Sauerstoff noch Wasserstoff frei, denn hier reagiren das Metall sowohl wie der Säurerest auf das Wasser. So z. B. sollte schwefelsaures Kali K^2SO^4 in K^2 und SO^4 zerfallen, allein



$$2K : 2H^2O = 2HKO \text{ und } H^2$$



$$H^2 : SO^4 = H^2SO^4$$

Früher glaubte man, die Zersetzung des Wassers rühre von dem Strom her. Man dachte sich nämlich in einem solchen Salze wie K^2SO^4 die Atomgruppen K^2O und SO^3 als fertig gebildet, nahm an, jene werde am negativen, diese am positiven Pol frei, beide verbänden sich dort mit Wasser, das Kaliumhydroxyd sei $K^2O + H^2O$, die Schwefelsäure $SO^3 + H^2O$.

Man kann sich jedoch leicht überzeugen, dass bei der Elektrolyse eines jeden Salzes das Metall als solches abgeschieden wird, wenn man die sekundäre Wirkung der Produkte auf das Wasser verhindert. Unterwirft man geschmolzenes schwefelsaures Kali der Elektrolyse so erscheint Kalium am negativen Pol. Oder wenn man die Lösung des Salzes über Quecksilber bringt, und den negativen Pol in dieses taucht; es bildet sich dann Kaliumamalgam.

Die Zersetzung der Jodsäure HJO^3 bei angemessener Stromstärke in Jod (am negat. P.) und Sauerstoff (am posit. P.) ist gleichfalls das Resultat einer sekundären Zersetzung. 2 Mol. = $H^2J^2O^6$ spalten sich in H^2 und J^2O^6, allein $H^2 : J^2O^6 = J^2$, H^2O und O^5 hat die Abscheidung von Jod und Sauerstoff zur Folge.

Man hat neuerlich die Ansicht ausgesprochen, die primäre Wasserzersetzung liefere HO und H; jenes erscheine theilweise als H^2O^2; das Freiwerden von Sauerstoff aus dem Zerfall von 2HO in H^2O und O sei ein sekundärer Vorgang. Demnach müsste auch KHO primär in K und HO zerfallen.

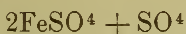
Auch bei Abwesenheit des Wassers erhält man nicht immer die abgeschiedene Atomgruppe unzersetzt. Geschmolzene Nitrate geben nicht NO^3, sondern $2NO^3$ liefern N^2O^3 und O^3. Geschmolsene Sulfate geben nicht SO^4 sondern SO^2 und O^2.

Bei einer angemessenen Stromstärke wird in der Lösung eines Salzes nur dieses, nicht das Wasser zersetzt. In gleichem Fall wird in der gemeinsamen Lösung mehrerer Salze nur eines von ihnen zersetzt.

Aus Silber- und Kupferauflösungen wird zuerst das Silber gefällt, aus Kupfer- und Zinnlösungen zuerst das Kupfer. Jedoch hängt die Reihenfolge der Metalle ausserdem von der Natur der Metallsalze ab; sie ist eine andere für die Cyanüre

wie für die übrigen Salze; sie ist nicht gleich für Chloride, Nitrate, Sulfate, für stark- oder schwachsaure oder alkalische Auflösungen.

Schwefelsaures Eisenoxydul liefert bei der Elektrolyse Fe, H^2SO^4 und O; das Oxydsalz FeS^3O^{12} giebt bei passender Stromstärke statt des Eisens das Oxydulsalz, gleichsam als wäre es



$$2FeSO^4 + SO^4$$

Die elektrolytische Zersetzung, bei welcher Atomgruppen frei werden, beweist nichts für die Existenz derselben in den Verbindungen. Was bei Sulfaten als SO^4 frei wird, kann auch $SO^3 + O$ sein, von denen jenes durch Wasserzersetzung H^2SO^4 bildet.

Immer bleibt die Elektrolyse ein wichtiger Gegenstand, wie Frankland und Kolbe an den Salzen organischer Säuren gezeigt haben, welche dabei eigenthümliche neue Verbindungen liefern.

Literatur.

Ausser den Abhandlungen Faraday's

Magnus: Pogg. Ann. 102,1. 104,553.

Buff: Ann. Ch. Pharm. 85,1. 94,1. 105,145. 106,203. 110,257.

Hittorf: Pogg. Ann. 89,177. 98,1. 103,1. 106,337.

G. Wiedemann: Lehre vom Galvanismus. 2. Aufl. 1874.

Ausschliesslich mit dem Theoretischen der Chemie beschäftigen sich u. a.

L. Meyer: Die modernen Theorieen der Chemie. 4. Aufl. Breslau 1880.

Blomstrand: Die Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869.

Wurtz: Geschichte der chemischen Theorien. Deutsch von Oppenheim. Berlin 1870.

Ferner gehört hierher

Kopp: Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit. München 1873.



Druck von Gebr. Unger (Th. Grimm) in Berlin SW., Schönebergerstr. 17a.